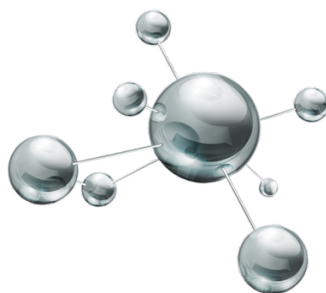


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ НАН УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ НАН УКРАЇНИ



III ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ



**АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

**ЖИТОМИР
2019**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ НАН УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ НАН УКРАЇНИ

III ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ» ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ



17 квітня 2019 р.

м. Житомир

**Житомир
Вид-во ЖДУ ім. І. Франка
2019**

УДК 061 54(06)

ББК Гя431

А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 3 від 29 березня 2019 року).

Посвідчення про реєстрацію в УкрІНТЕІ № 115 від 21 березня 2019 р.

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (17 квітня 2019 року).

Матеріали конференції. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2019. – 460 с., іл.

Збірник містить тези доповідей, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях неорганічної та фізичної хімії, матеріалознавства та нанотехнологій, аналітичної хімії та хімії навколишнього середовища, хімії органічних та високомолекулярних сполук, теорії та методики навчання хімії. Дослідження виконані у навчальних закладах та наукових установах України, Республіки Білорусь, Польщі, Португалії, США та Німеччини. Матеріали друкуються в авторській редакції.

Конференцію проведено відповідно до плану проведення наукових конференцій з проблем вищої освіти і науки в системі Міністерства освіти і науки України на 2019 рік (лист ІМЗО від 16.01.2019 № 22.1/10-123).

Співорганізатори конференції:

Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Донецький національний університет ім. В. Стуса
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

Підтримка конференції:

ТОВ «УкрХімАналіз»

Редакційна група: В.В.Листван
Н.В.Кусяк
Л.П.Коцюк

Адреса редакційної групи:

10008, м. Житомир, вул. Пушкінська, 42,
природничий факультет Житомирського
державного університету імені Івана Франка.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Науковий комітет конференції

<i>Киричук Галина Євгеніївна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.б.н., проф., (голова);
<i>Анічкіна Олена Василівна</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.п.н.;
<i>Вакулюк Поліна Василівна</i>	заступник декана факультету природничих наук, доцент кафедри хімії НаУКМА, к.т.н., доц.;
<i>Віленський Володимир Олексійович</i>	професор кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, д.х.н.;
<i>Гетьман Євген Іванович</i>	старший науковий співробітник науково-дослідної частини ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Голуб Олександр Андрійович</i>	декан факультету природничих наук НаУКМА, д.х.н., проф.;
<i>Горбик Петро Петрович</i>	зав. відділу наноматеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.ф.-м.н., проф.;
<i>Жильцова Світлана Віталіївна</i>	доцент кафедри біохімії та фізичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, к. х. н., доц.;
<i>Картель Микола Тимофійович</i>	директор Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф., акад. НАН України;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Мінаєв Борис Пилипович</i>	завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н, проф.;
<i>Нінова Тетяна Степанівна</i>	доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, к.пед.н, доц.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	завідувач науковою частиною, доцент кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, к.х.н.;
<i>Розанцев Георгій Михайлович</i>	зав. кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Сейко Наталія Андріївна</i>	проректор з наукової та міжнародної роботи ЖДУ імені Івана Франка, д.пед.н., проф.;
<i>Томашик Василь Миколайович</i>	завідувач відділу хімії напівпровідників, вчений секретар Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Туров Володимир Всеволодович</i>	зав. відділу біомедичних проблем поверхні Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф., чл.-кор. НАН;
<i>Тьортих Валентин Анатолійович</i>	зав. відділу хемосорбції та гібридних матеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, д.х.н., проф.;
<i>Чеканов Максим Олександрович</i>	старший науковий співробітник відділу біомедичної хімії Інституту молекулярної біології і генетики Національної академії наук України, к.х.н.;
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	проректор з навчально-методичної та виховної роботи ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н., доц.;
<i>Шендрик Олександр Миколайович</i>	в.о. директора Навчально-наукового інституту хімії, завідувач кафедри біохімії та фізичної хімії ННІ хімії ДонНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф..

Локальний організаційний комітет
Житомирського державного університету імені Івана Франка

<i>Киричук Галина Євгеніївна</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.біол.н., проф., (голова);
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	проректор з навчально-методичної та виховної роботи ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н., доц..
<i>Анічкіна Олена Василівна</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.п.н.;
<i>Авдєєва Ольга Юріївна</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Віленький Володимир Олексійович</i>	професор кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, д.х.н.;
<i>Денисюк Роман Олександрович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Камінський Олександр Миколайович</i>	ст.викладач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кичкирук Ольга Юріївна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кондратенко Олена Ульянівна</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Коцюк Лариса Петрівна</i>	лаборант кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кусяк Андрій Петрович</i>	ст.викладач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Володимир Миколайович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Матвієнко Олена Василівна</i>	ст.лаборант кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Тищенко Надія Петрівна</i>	лаборант кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;
<i>Чайка Микола Володимирович</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка;

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА

USING AN AZO COUPLING REACTION TO DETERMINE 4-AMINO-3-TRIFLUOROMETHYL BENZONITRILE BY METHOD HPLC

Maga I.M., Molchanova S.G.

Bogomolets National Medical University, ivan_maga@outlook.com

The z 4-amino-3-trifluoromethyl benzonitrile (AFBN) is a product of the metabolism of drug Bicalutamide Used as a treatment for cancer and many other drugs, Melting point - 62 °C Boiling point 100°C, Flash point 114.2±13.1 °C (closed ° Cup), Density 0.122 g/mL at 25 °C, Solubility in water very slightly soluble (0.75 g/L) (25 °C). Incompatible with strong oxidizing agents, acids, acid chlorides, acid anhydrides. Sensitive to long-term exposure to light and air. Appearance. Physical state solid. In addition to drugs commonly used in the synthesis of dyes, pigments, pesticides, and other important products. AFBN has toxic.

To convert AFBN into the hydrophobic form and improve its metrological characterization, the derivatization reaction with 4-nitrophenyldiazonium cation was used which results in the formation of AFBN azo compound. The formation of azoderivate largely depends on the pH of the medium. To study this effect, the derivatization reaction was performed in a wide range of hydrogen ion concentration: of 3.1 to 13.4 pH. Important for the formation of AFBN azo compound is the reagent concentration. To study this impact, a series of experiments was performed, with the concentration of diazonium cation varied from 1 to 30-fold amount relative to the AFBN amount. The IR spectra were recorded by Anator (Nicolatt, USA) spectrometer with KBr pellets. Liquid chromatography was carried out using Waters chromatograph (USA) with a PDA detector. A stainless steel column (150×2.1 mm) was filled with Nova Pac C18 The chromatography was performed out in the mode of a gradient change in the composition of the mobile phase acetonitrile-water sample input 10 µL.

The chromatography results were processed using the and “Millenium” software. For extraction and retrieval of azoderivate, several organic solvents (hexane, toluene, o-xylene, dichloromethane, chloroform, dichloroethane, ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate) were studied. The best extragents were dichloromethane and chloroform. For practical purposes, chloroform was used. The extract was examined chromatographically. The retention time was 5.6 minutes; single symmetrical peak was observed indicating that no imposition of impurities occur, which otherwise would prevent the determination. The triazene was prepriately isolated. The solid residue - triazines AFBN - was analyzed for the content of carbon, bromine, hydrogen and nitrogen. Elemental analysis confirmed the triazene composition.

The structure of synthesized triazene was also confirmed by IR- spectroscopy; in particular by absorption at 1571, 1594 cm⁻¹ due to stretching vibrations of hydrogen atom bonded to a nitrogen atom in the triazene >N-H group. The dissociation constant of the imino-group proton is calculated from pH-dependent changes in the absorption of triazene solutions at maximum absorption of anionic form. The linear dependence of the chromatographic peak area on AFBN concentration was observed in the range 25-4500 mg/dm³. AFBNsed on these data, the methods to determine AFBN in soils and wastewater using high performance liquid chromatography were developed and tested on model samples and real objects.

The metrological processing of the results was made. This simple, sensitive and accurate method provides an alternative way to rapidly analyze and monitor AFBN in soils and wastewater samples. The method, if suitably modifie, can be used to determine the AFBN and other objects at some refinement analysis techniques.

ОСОБЛИВОСТІ АНТРОПОГЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗУ ПІВНІЧНОГО ПРИАЗОВ'Я

Альохіна Т.М.

ДНУ «Центр проблем морської геології, геоекології
та осадового рудоутворення НАН України», Alohkina@gmail.com

Вступ. Починаючи з другої половини XX сторіччя окреслюється різка інтенсифікація господарської діяльності в акваторії та на узбережжі Азовського моря. Зростає морський вантажопотік, розвиваються порти, починають освоюватися вуглеводневі ресурси шельфу, збільшується рекреаційне навантаження. Все це, а також діяльність металургійних та інших промислових підприємств у прибережних районах, призводить до зростання антропогенного навантаження на унікальну екосистему Азовського моря. Гідротехнічна діяльність на річках, що впадають в Азовське море; сільське господарство та промисловість уздовж узбережжя; рекреаційна активність, діяльність портів та судноплавство обумовлюють безпосереднє надходження поллютантів.

Представлена робота акцентує увагу на дослідженні антропогенного впливу на стан сучасного седименту узбережжя та шельфу північних ділянок Азовського моря.

Об'єкти та методи досліджень. Матеріальним базисом представленої роботи стали проби донних осадків відібрані протягом 2014-2018 рр. вздовж північно-західного та північного узбережжя Азовського моря та на окремих ділянках шельфу, а саме: на Арабатській стрілці поблизу м. Щасливцеве та в районі оз. Сиваш; на косі Обитічна; на узбережжі між косами Обитічна та Бердянська; на шельфі Бердянської затоки. Визначалася низка літологічних, фізико-хімічних та хімічних показників.

Виклад основного матеріалу. Основними шляхами надходження забруднюючих речовин антропогенного походження на акваторію Азовського моря можна вважати еоловий шлях та річковий стік. Щорічно сумарно еоловим шляхом та із теригенними виносом до акваторії Азовського моря надходить біля 675 тис. т антропогенного матеріалу [1,2,3]. За даними [3] в акваторію Азовського моря з річковим стоком потрапляє близько 178,5 тис. т/рік техногенного матеріалу (табл.1). Стік малих річок у техногенній складовій балансу відіграє значно меншу роль, проте суттєво впливає на забруднення гирлових ділянок річок, що впадають в Азовське море. Особливо це характерно для р. Кальміус, у якій вміст техногенних часточок у 2,4 рази більший на одиницю об'єму води, ніж у інших малих річках.

Таблиця 1. Винос антропогенного матеріалу у зваженій речовині річкового стоку
в акваторію Азовського моря, тис. т/рік

Речовинний склад матеріалу, що виноситься	Річки					Всього тис. т/рік
	Дон	Кубань	Кальміус	Міус	Малі річки (Берда, Обитічна та інші)	
Промисловий пил, рудні, шлакові та інші часточки	19,1	5,2	0,6	0,4	0,3	25,6
Вуглисті, графітові та скляні часточки	16,6	46,8	0,9	0,2	0,4	64,9
Нафтопродукти	25,6	15,6	0,9	-	0,1	42,2
Інше	0,3	-	0,6	-	0,1	1,0

Техногенні викиди великих прибережних промислових центрів значною мірою обумовлюють еоловий шлях надходження матеріалу в акваторію Азовського моря. Середня інтенсивність осадження продуктів антропогенної діяльності коливається вздовж північного узбережжя від 11,5 до 130,5 мг/м² за добу. При цьому в узбережних районах поблизу Маріуполя швидкість акумуляції сягає 405 мг/м² за добу. Шлейф випадіння на акваторію моря забруднюючих часточок тягнеться до Обитічної коси.

Сьогодні істотним джерелом надходження техногенного матеріалу в акваторію моря є судноплавство. Основними забруднюючими матеріалами, що надходять із кораблів, є нафта, нафтопродукти, паливно-мастильні матеріали, господарсько-побутові та фекальні скиди, сміття та аварійні розливи різних речовин. Крім безпосередньо судноплавства, значний забруднюючий ефект становлять роботи, пов'язані з днопоглибленням портів і фарватерів, та дампіngом. Підводні звалища ґрунту, розташовані поблизу міст Бердянська та Маріуполя, є джерелами надходження в води моря нафтопродуктів та супутніх ним фенолів. Саме неподалік Бердянська та Маріуполя визначено [2] найбільші концентрації у воді нафтопродуктів та фенолів: 1,5-6 ГДК та 1-5 ГДК відповідно. Що стосується їх осадження з подальшим накопиченням, то загальний рівень забруднення донних осадків нафтопродуктами коливається від 14-250 мг/кг сухої ваги за середнього вмісту 54,3 мг/кг; фенолами 0,99-3,06 мг/кг при середньому вмісті 1,35 мг/кг.

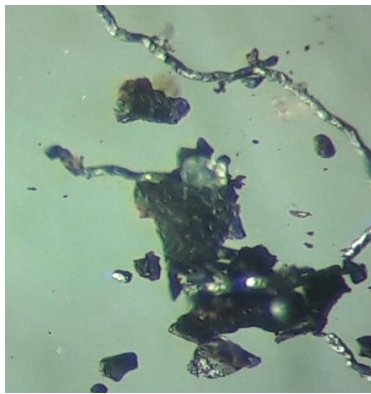
Антропогенна трансформація речовинного складу ділянок на узбережжі у нині набула кричущого масштабу. Побутове сміття, вугілля, уламки цегли та інших будівельних матеріалів, бій скла, поліетилен, пластик та інше – повсюдні елементи антропогенного забруднення у пляжній зоні. Найбільша маса антропогенних відходів спостерігається у великих містах, наприклад, у Маріуполі, де подекуди 100 % пляжного матеріалу має антропогенне походження. Істотною є частка антропогенної складової Бердянська. Відносно чистими можна вважати Арабатську, Обитічну коси.

Результати спектрального аналізу проб донних осадків 4-х ареалів дослідження констатували наступне: найменший вміст (майже за усіма показниками) та найнижча варіативність притаманні пробам, відібраним у Бердянській затоці, помірні значення та коливання визначено для Арабатської стрілки та ділянки між косами Обитічна та Бердянська; найбільші значення усіх показників визначено для Обитічної коси. Вміст більшості елементів у пробах з Обитічної коси вдвічі, а подекуди, і більше, перевищує аналогічні показники з інших районів обстеження. Геохімічний бар'єр, який сформувався у даному районі, можна віднести до прибережно-морського механічного із титано-барієво-мангановою спеціалізацією. Лише для 3-х елементів (Nb, Cu, Pb) визначено перевищення рівня кларку. І якщо у випадку із ніобієм можна говорити про геохімічні особливості регіону, то мідь та свинець є на сьогодні металами-маркерами антропогенного забруднення. До того ж, вміст свинцю повсюдно перевищує не тільки кларкові рівні, але й ГДК_г. Цей важкий метал надходить переважно еоловим шляхом та добре мігрує у різних середовищах (табл. 2).

Аналізуючи дані спектрального аналізу донних відкладів у відібраних пробах північної частини Азовського моря, не можна не відзначити помірні (у порівнянні із річками півдня України) їх рівні. На нашу думку, це пов'язано із особливостями гранулометричного складу донних осадків, у яких домінує, головню, псамітова фракція. Даний факт сприяє дисипації різних елементів в тому числі й важких металів, що відбувається завдяки постійним хвильовим та вітровим процесам, особливо інтенсивним у прибережних районах.

Головними забруднювачами донних осадків є підприємства металургійної промисловості та металообробки, на які припадає понад 741 тис. т/рік твердих скидів або 61,3 % від маси усіх техногенних речовин, що потрапляють в акваторію та на узбережжя Азовського моря. Зазначені галузі промисловості «збагачують» донні осадки рудними, шлаковими часточками та металевими кульками (рис.1. а, в) (понад 27,5 % від загальної маси техногенного матеріалу), вуглистими (23,2 %) та вуглисто-графітовими (25,8 %) часточками.

Внесок комунальних підприємств та теплоелектростанцій становить 376 тис. т/рік або 31,4 %. Судноплавство додає 87 тис. т/рік або 7,2 %. Частка нафтопродуктів у сумарній складовій техногенних надходжень перебуває у межах 7,3 %, сажі – 4,9 %, шлаків – 5,3 %, часточок цегли та скла (рис.1.б) – 2,0 %.



a



б



в

Рис. 1 Техногенні компоненти донного осаду: а) металеві кільки та дротинки; б) скляні кульки; в) частково обкатана грудочка металургійного шлаку.

Значний вміст антропогенних домішок у донних осадах каналів, якими підходять кораблі до морських портів, акваторіях портів, морських звалищах. На ділянках дампінгу поблизу Маріуполя вміст техногенних складових становить 25,9 %.

Таблиця 2. Вміст важких металів у донних осадах узбережжя та шельфу північно-західних та північних ділянок Азовського моря

Важкий метал	ГДК _г , мг/кг	Кларк, мг/кг	min, max та $M \pm m^*$, досліджуваних елементів (мг/кг сухої маси)			
			Арабатська стрілка	Обитічна коса	Район між косами Обитічна та Бердянська	Шельф в районі Бердянської затоки
Mn	1500	850	<u>150-450</u> 310±119	<u>350-1000</u> 537,5±208	<u>300-450</u> 370,6±47,6	<u>200-400</u> 356,2±36,3
Ni	100	40	<u>2-50</u> 11,8±21,3	<u>10-60</u> 35±16	<u>5-40</u> 26±12,8	<u>8-20</u> 10,5±3,9
V	150	100	<u>6-30</u> 27,7±19,4	<u>30-80</u> 49,7±25,8	<u>10-50</u> 26,2±13,5	<u>6-30</u> 17±7,8
Cr	100	200	<u>30-150</u> 67,7±41,6	<u>40-150</u> 79,7±52,8	<u>5-50</u> 36,9±25,4	<u>20-40</u> 30±7,5
Cu	100	20	<u>20-50</u> 28,6±26,4	<u>10-60</u> 30±22,1	<u>10-40</u> 23±12,9	<u>10-40</u> 26,2±10,6
Pb	30	10	<u>3-300</u> 62,6±132	<u>10-60</u> 28,7±14,6	<u>6-40</u> 24,5±10,5	<u>10-40</u> 17,2±11,8
Zn	300	50	<u>30-60</u> 45±37,5	<u>2-65</u> 12,8±36,4	<u>2-10</u> 6,81±4,14	<u>9-63</u> 18,8±36,4

* - у чисельнику псевдодробі мінімальні та максимальні значення показника, у знаменнику $M \pm m$;

Аналізуючи антропогенні надходження до Азовського моря (як до води, так і на узбережжя) за генезою усі їх умовно можна поділити на три групи. Перша група – це промислові металізовані викиди – матеріал, що складається із кульок оксидів та гідроксидів заліза та мангану, металевих ошурок, металевого шлаку, кільок сталеплавильних шлаків, графітових та вуглецево-графітових часточок. Такого роду поллютанти з'являються через викиди металургійних та металообробних підприємств, розташованих неподалік від моря, а

також через ТЕЦ. До другої групи антропогенних надходжень (найвагомішою за об'ємом та масштабами) можна віднести продукти будівництва, комунально-житлового господарства та, головню, рекреації. Дана група поллютантів представлена битим склом, поліетиленом, цеглою, бетоном, часточками фарби, часточками синтетичних волокон та іншими матеріалами. До третьої групи варто віднести нафтопродукти різного ступеню дисперсності – продукти автотранспорту та судноплавства – рихлі асфальтени, тверді побутові смоли, м'які нафтові часточки.

Висновки. Таким чином, антропогенні потоки твердої речовини не тільки збільшують та корегують природний потік седиментаційного матеріалу, але й якісно перебудовують речовинний склад донних та узбережних осадків.

1. Альохіна Т.М., Куразєєва Л.В. Чинники сучасного седиментогенезу Азовського моря // Морські геолого-геофізичні дослідження: фундаментальні та прикладні аспекти. – Мат. міжнарод.наук.конф.- 8-9 листопада 2018 р. м. Одеса.- С.239-248.

2. Лосєва І.Д., Орлова І.Г. Павленко М.Ю., Український В.В., Попов Ю.І., Деньга Ю.М. Сучасний екологічний стан Чорного та Азовського морів // Причорноморський екологічний бюлетень №4 (30). - 2008. - С.26-36.

3. Хрусталеv Ю. П., Ивлиева О. В. Антропогенный материал в донных отложениях Азовского моря // Проблемы антропогенной морской седиментологии (на примере Азовского моря). Ростов-на-Дону: Изд-во «Гефест», 1999. – С. 144-173.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРИТІВ У КОВБАСАХ ТМ «ДМИТРУК»

Андрощук О.О., Юрченко О.М.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

oksanaandroschuk14@gmail.com

Застосування нітриту в технології виробництва ковбасних виробів визначається його комплексною дією на якість готових виробів. Нітрит сприяє утворенню забарвлення, бере участь у формуванні специфічного смаку і аромату м'ясних виробів, особливо солено-копчених, та гальмує життєдіяльність мікроорганізмів.

Враховуючи властивості нітриту і можливість участі його в синтезі канцерогенних нітрозамінів, кількість нітриту в продуктах суворо лімітується. Беручи до уваги потенційну небезпеку нітрату і складність регулювання реакцій утворення нітрозопігментів, використання солей азотної кислоти при солінні м'яса на сьогодні заборонено. У той же час ймовірність перетворення нітриту в нітрат не виключена, що спричиняє необхідність контролю вмісту солей азотної кислоти у м'ясопродуктах.

Основною причиною, по якій нітрити все ще дозволено застосовувати в якості харчової добавки, є їх бактерицидна дія. Заборона на застосування нітритів може призвести до зростання числа випадків важких харчових отруєнь. Як правило, додають нітритів 0,01-0,07 г / кг, в залежності від виду продукції. Значна частина нітриту в процесі приготування ковбаси зникає, і часто взагалі в готовому продукті аналітично не виявляється. Крім того, нітрити не накопичуються в організмі людини, і в щоденний раціон більшості людей нітритовмісні продукти не входять.

На даний час існує досить велика кількість виробників ковбасних виробів та м'ясної продукції, асортимент ковбасних виробів постійно зростає. Проте якість багатьох ковбасних виробів не є задовільною. Тому дослідження якості ковбасних виробів, зокрема на вміст нітритів, є актуальним завданням.

Метою нашої роботи є визначення вмісту нітритів у варених ковбасах ТМ "Дмитрук"(виробничі потужності знаходяться у с. Всеволодівка Луцького району Волинської області). Дослідження проводили в лабораторії кафедри аналітичної хімії та екотехнологій.

Для кількісного визначення нітритів у ковбасних виробках ми використовували фотометричний метод, який ґрунтується на кількісній реакції між нітрит-йонами та сульфосаліциловою кислотою з утворенням червоно-фіалкової діазосполуки при взаємодії з α -нафтиламином. Чутливість методу – до 0,003 мг/л нітритів. При вмісті нітритів понад 0,003 мг/л пробу розбавляють водою.

Визначення вмісту нітратів проводили згідно ГОСТ 8558.2-78. У хімічній склянці зважували близько 5 г подрібненого м'ясопродукту з похибкою не більшою 0.001 г, наливали 30-40 мл дистильованої води, підігрітої до 60 °С, перемішували протягом 10 хв. Суміш відстоювали протягом часу, достатнього для утворення над розчином водної витяжки м'ясопродукту.

Водну витяжку переносили у колбу на 50 мл, доводили об'єм до мітки, змиваючи залишки наважки. Перемішували. У хімічну склянку відміряли 20 мл підготовленої витяжки, додавали 10 мл 0,1 М розчину калій чи натрій гідроксиду та 40 мл насиченого розчину Цинк сульфату. Нагрівали на водяній бані за 100 °С протягом 7-8 хв. Охолоджували розчин, фільтрували у мірну колбу місткістю 100 мл, додавали 4 мл реактиву Грісса та доводили до мітки дистильованою водою. Перемішували.

Готували градувальні розчини з вмістом нітритів 0; 0.01; 0.02; 0.04; 0.10; 0.20; 0.30 мг/мл. Мірні колби з пробєю та з градувальними розчинами витримували на водяній бані 10 хв при 60 °С. Перемішували, охолоджували, фотометрували при довжині хвилі 540 нм на КФК-2МП відносно розчину порівняння (без вмісту нітритів).

Концентрацію нітритів в досліджуваному розчині визначали за градувальним графіком. Масову частку нітритів розраховували за формулою:

$$w = (10 \cdot c) / m, \text{ мг в } 100 \text{ г м'ясопродукту,}$$

де m – наважка м'ясопродукту, г; c – вміст нітритів, що визначається в мг, розраховується за градувальним графіком.

За кінцевий результат всіх аналізів приймали середнє арифметичне значень двох паралельних вимірювань, якщо розбіжність між ними не перевищує 10%.

Результати вмісту нітритів подано в таблиці.

Назва продукту	Масова частка нітриту натрію, %
Ковбаси варені	
Ковбаса варена “Старокиївська” І сорт	Менше 0,0005
Ковбаса варена “З молоком преміум”, І сорт	0,0015
Ковбаса варена “Фірмова”, І сорт	0,0028
Ковбаси копчені	
Ковбаса в/к “Московська” в/с	Менше 0,0001
Ковбаса н/к “Львівська” в/с	0,003
Ковбаса н/к “Дрогобицька” в/с	0,002
Сосиски, сардельки	
Сардельки “Домашні”, І сорт	0,0022
Сардельки “Соковиті”, І сорт	0,0031
Сосиски “Елітні з сиром”, І/с	0,0036
Сосиски “Апетитні”, І/с	0,0024

Згідно норм, у всіх ковбасах незалежно від сорту масова частка нітриту натрію не повинна перевищувати 0,005 %. Визначений нами вміст у досліджуваних ковбасних виробках є нижчим приблизно вдвічі. Отже, всі досліджені ковбаси відповідають нормам згідно вмісту нітриту натрію.

1. ГОСТ 8558.2-78. Продукты мясные. Метод определения нитрита.

2. Домарецький В.А., Златов Т.П. Екологія харчових продуктів. К.: Урожай, 1993. С. 188.

ВИКОРИСТАННЯ ЯБЛУЧНОГО ПЕКТИНУ ЯК АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦІЇ СПОЛУК КАДМІЮ, ЩО ПОТРАПАЮТЬ У ЛЮДСЬКИЙ ОРГАНІЗМ З НАПОЯМИ

Бабчук Л.Р.

ВДНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет», telure@ukr.net

Всесвітня організація охорони здоров'я відносить важкий метал кадмій до речовин, які небезпечні для здоров'я людини [1]. Кадмій - один з токсичних хімічних елементів, що здатний активно накопичуватися в людському організмі у великих кількостях [2]. У організм людини кадмій може надходити багатьма шляхами з їжею і напоями [3]. Одним з таких шляхів є використання керамічного посуду, вкритого кадмієвмісною поливою або посуду з полівінілхлориду, стабілізованого кадмій органічними сполуками [4]. У напоях, залежно від умов зберігання і вживання, концентрація кадмію може бути досить високою. Були випадки отруєння напоями, які продавалися торговельними автоматами [5].

Концентрація йонів кадмію, що складає більше 1 мкг на 1 кг маси тіла вважається небезпечною, а доза 30–90 мг кадмію може бути для людини уже смертельною. Він серед токсикантів посідає особливе місце, тому що він знижує активність ряду ферментів та накопичується у життєво важливих органах [6]. З віком концентрація кадмію у організмі людини може зростати. Саме завдяки такому накопиченню у людини можуть виникати м'язові болі, появляється крихкість кісток. Сполуки хімічного елементу Кадмію мають канцерогенні властивості та збільшують ризик розвитку атеросклерозу та гіпертензії. Хронічне отруєння Кадмієм руйнує печінку, спричиняє сильні болі в спині і ногах. Цей елемент накопичується в нирках, легенях і надниркових залозах, може стати причиною раку, ниркової недостатності, безпліддя і деформації кісток [7].

Наразі відомий ряд заходів для запобігання шкідливої дії важких металів на організм людини і засоби лікування наслідків надлишку кадмію. Збагачення раціонів морквою, капустою, яблуками сприяє значному зниженню кількості йонів кадмію у внутрішніх органах і тканинах. Це зумовлено впливом пектину, клітковини, аскорбінової кислоти та інших біологічно активних речовин, які можуть зв'язувати і створювати нерозчинні сполуки важких металів у шлунковокишковому тракті людини та виводити їх з організму [8].

З метою профілактики інтоксикацій організму людини важкими металами найбільш перспективними є речовини, які містяться в натуральних продуктах. Вживання у складі харчового раціону плодів та коренеплодів, які містять пектинові речовини – полісахариди сприяє зниженню накопичення важких металів в людському організмі. Пектинові речовини знаходяться практично в усіх рослинах.

Пектини - полісахариди, побудовані із залишків галактуронової кислоти, що містяться у фруктах та овочах. Промислове значення мають шкірка цитрусових плодів, яблучні вичавки, буряковий жом, кошики соняшнику, на переробці яких засновано сучасне вітчизняне і зарубіжне виробництво. За змістом пектину чільне місце займають яблука, які можуть містити, залежно від сорту від 6 % пектину. В Україні переробляється більше за 500 тисяч тон яблук на соки та інші напої, при цьому утворюється біля 150 тисяч тон вичавок із вмістом пектинових речовин 1-2%. Цей пектин використовують у виробництві багатьох цукерок, фруктових начинок, кондитерських желейних і пастильних виробів, мармеладу, які ми можемо вживати як їжу систематично та активованого вугілля, яке застосовуємо з профілактичною або лікувальною метою.

Розробка дієтичних і лікувально-профілактичних продуктів харчування, які спроможні підвищувати опір організму до впливу негативних факторів навколишнього середовища відноситься до актуальних задач сучасної науки. Асамперед це стосується та особливо важливо для людей, що проживають в регіонах з підвищеним рівнем забруднення важкими металами, часто вживають гарячі напої з автоматів та/або часто користується пластиковим посудом [9] для гарячих напоїв або користувалися керамічним посудом, покритим кадмієвмісною поливою [10].

Адсорбційні властивості пектинів по відношенню до важкого металу кадмію мають цінність в профілактичному і дієтичному харчуванні. Пектин - це очищений полісахарид. Він поліфункціональний, бо являється гелеутворювачем, стабілізатором, загущувачем, вологоутримуючим агентом, освітлювачем. Очищення організму людини від йонів кадмію, що потрапили всередину, відбувається через шлунково-кишковий тракт.

Реакційна здатність пектинових речовин визначається наявністю в них карбоксильних і гідроксильних груп. Присутність вільних карбоксильних груп галактуронової кислоти обумовлює здатність пектину утворювати солі пектати та пектинати, які не всмоктуються і виводяться з організму чим і пояснюється захисний ефект пектинів. Полімерний ланцюг полігалактуронової кислоти, наявність вільних карбоксильних груп і спиртових гідроксидів призводить до утворення міцних нерозчинних хелатних комплексів з двох, трьохвалентними металами, до яких і належить кадмій. Вони стимулюють функції кишківника, сприяють виведенню з організму продуктів обміну, токсинів, канцерогенів, холестерину та, що особливо важливо, таких важких металів як кадмій. Пектинова кислота зв'язує катіони багатьох металів, а серед них і кадмію.

Структура комплексів, що утворюються при взаємодії молекули пектину з йонами металу, залежить від багатьох факторів: від природи полімеру (наявність і кількість вільних і зв'язаних карбоксильних груп, ступінь естерифікації, стереохімії молекули пектину), а також від умов проведення реакцій комплексоутворення (рН, концентрація, температура та ін.). Також активність і міцність утворення хелатів залежить від ступеня естерифікації пектинів, тобто від співвідношення між естерифікованими і вільними карбоксильними групами. Тому що чим менш естерифікований пектин, чим більше вільних карбоксильних груп він має, тим швидше він вступає у взаємодію і легше утворюються хелати металів.

Харчові волокна яблучного пектину у вигляді целюлози і геміцелюлози також утворюють комплексні сполуки з йонами такого важкого металу, як кадмій, про що свідчить збільшення комплексоутворюючої здатності пектину, що міститься у яблуках. Пектин за рахунок комплексоутворення зв'язує йони кадмію у стійкі комплекси, нерозчинні у воді.

В процесі дослідження використовувався яблучний пектин виготовлений згідно ТУ 9169-007-52303135-2014. Оцінка ефективності сорбційних властивостей пектину проводилася в процесі адсорбції кадмію з водних розчинів. Було виявлено різну ефективність пектину як адсорбента канцерогенних йонів кадмію, залежно від рН середовища. Враховуючи здатність пектину утворювати солі пектати та пектинати та сорбційні властивості харчових волокон яблучного пектину у вигляді целюлози і геміцелюлози, то можна зробити висновки про те, що адсорбція яблучним пектином йонів кадмію у людському організмі розпочинається вже з ротової порожнини, а оскільки він входить до складу цукерок, фруктових начинок, кондитерських желейних і пастильних виробів, мармеладу, то активно продовжується в процесі транспортування пектиновмісної їжі разом зі ймовірно кадмійвмісним напоєм.

Використання яблучного пектину як адсорбента при адсорбції йонів кадмію, що потрапляють у людський організм з напоями ефективно. Пектин також сприяє виведенню з організму радіонуклідів, солей інших важких металів, деяких інших токсичних речовин та частково виводить холестерин. З біохімічної точки зору також відбувається нормалізація вмісту SH-груп у крові, тканинах і внутрішніх органах та зменшення порушень у функціональному стані органів.

1. International program on chemical safety and environmental health criteria 134 Cadmium (WHO, Geneva, 1992).

2. Duruibe J. O. Heavy metal pollution and human biotoxic effects / J. O. Duruibe, M. O. C. Agwuegbu, J. N. Egwurugwu // International Journal of Physical Sciences. – 2007. – Vol 2, № 5. – P. 112-118.

3. Бабчук С.М. Контроль вмісту кадмію в посуді комп'ютерною системою / Бабчук С.М. Бабчук Л.Р. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. №6/2(60), Харків, 2012.
4. Бабчук С.М. Спеціалізована експертна комп'ютерна система ідентифікації кадмію / Бабчук С.М. Бабчук Л.Р. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. №10/2(62), Харків, 2013.
5. Бабчук Л.Р. Ідентифікація шляхів надходження кадмію в людський організм // Сборник научных трудов SWorld" Выпуск №3(36) (Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2014)
6. Зайко Т. М. Использование пектина в профилактическом питании / Т. М. Зайко, О. В. Падалка, И. А. Гайворенко // Пищевая технология. – 1989. – № 1. – С. 80.
7. Козлов К. П. Вікові особливості пектинопрофілактики різними видами пектинів / К. П. Козлов // Вікові аспекти чутливості організму до ксенобіотиків : тези доп. – Чернівці, 2002. – С. 8.
8. Zambelli G. Sempre meno cereali nei magniti comunitari / G. Zambelli // In form Zootech. – 1991. – Vol. 38, № 14. – P. 39–41.
9. Бабчук Л.Р. Визначення кадмію в пакувальних матеріалах комп'ютерною системою / Бабчук С.М., Стрілецький І.В. // Міжнародна науково-практична конференція “Розвиток наукових досліджень 2012”. Полтава, 2012 (19-21 листопада 2012 року) С. 88-89.
10. Бабчук Л.Р. Харчовий керамічний посуд як джерело кадмієвої інтоксикації людського організму / Фізика і хімія твердого Т. 18, № 3 (2017) С. 354-357.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРЧИСТОГО АНГІДРИДУ В СУХОФРУКТАХ

Баранова Н.А., Юрченко О.М.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

Yurchenko.oksana@eenu.edu.ua

Сухофрукти – висушені фрукти або ягоди з залишковою вологою близько 20%. Сушаться природним або промисловим шляхом.

Сухофрукти багаті вітамінами А₁, В₁, В₂, В₃, В₅, В₆ та мінеральними елементами (залізо, кальцій, магній, фтор, калій, натрій). Вони мають тривалий термін зберігання та не потребують зберігання в холодному місці. В цьому – одна з головних переваг сухофруктів, і в цьому відношенні вони є зручною альтернативою свіжим фруктам. Однак, під час сушіння, сухофрукт втрачає більшу частину вітаміну С.

При хімічній і температурній обробці фрукти обробляються сірчистим газом (сірчистий ангідрид – двоокис сірки, SO₂, харчова добавка Е220) з метою знищення бактерій, для збереження кольору, запобігання псуванню. Такі плоди шкідники уже не їстимуть.

Більшість сухофруктів, що поставляються на харчовий ринок, оброблені діоксидом сірки (SO₂), який позначається на упаковках як консервант Е220. Однак, діоксид сірки (Е220) є високотоксичною сполукою. Чутливість до отруєння діоксидом сірки у всіх людей різна. Загальні симптоми отруєння діоксидом сірки: сильне першіння в горлі, нежить, кашель, захриплість, головний біль, нудота. При отруєнні високими концентраціями можливо задуха і набряк легень.

Двоокис сірки (сірчистий ангідрид, Е220) використовують як консервант і стабілізатор консистенції продукції. Він пригнічує ріст пліснявих грибів, дріжджів та анаеробних бактерій. В кислому середовищі його антимікробна дія зростає.

Для людини встановлена безумовно допустима добова доза (у перерахунку на двоокис сірки) до 0,35 мг і умовно допустима – 0,35-1,50 мг на 1 кг маси тіла людини.

В Україні використання двоокису сірки (Е220) дозволено.

Метою нашої роботи є визначення вмісту сірчистої кислоти у сухофруктах, зокрема в родзинках різних виробників. Дослідження проводили в лабораторії кафедри аналітичної хімії та екотехнологій.

Використовували наступну методику. 20 г подрібненого продукту переносили в мірну колбу місткістю 250 мл, доливали дистильованою водою до половини об'єму колби, закривають гумовою або притертою пробкою і збовтують протягом 10 хв. Додавали дистильовану воду до мітки, перемішували і давали відстоятись до появи в суспензії прозорого шару. Отриманий розчин фільтрували в суху колбу через складчастий паперовий фільтр.

У конічну колбу місткістю 200...250 мл піпеткою вносили 50 мл фільтрату і 25 мл розчину NaOH, колбу закривали кришкою, збовтували і залишали в спокої на 15 хв. До вмісту колби за допомогою циліндра додавали 10 мл розчину сульфатної кислоти (1:3 води за об'ємом), 1 мл крохмалю і титрували 0,01 М розчином йоду до появи синього забарвлення, що не зникало під час перемішування. Контрольний дослід проводили за тих самих умов, але замість фільтрату брали 50 мл дистильованої води.

Масову частку сірчистої кислоти, %, визначали за формулою:

$$x = \frac{(V - V_1)K \cdot 0,32 \cdot 100 \cdot V_2}{m \cdot 1000 \cdot V_3},$$

де V , V_1 , - об'єм 0,01 М розчину йоду, витраченого на титрування відповідно досліджуваного фільтрату та контрольної проби, мл;

K - поправковий коефіцієнт до розчину йоду;

0,32 - кількість міліграмів двооксиду сірки, яка відповідає 1 мл 0,01 М розчину йоду;

V_2 - місткість мірної колби, мл;

V_3 - об'єм фільтрату, взятого для титрування, мл;

m - маса наважки продукту, г.

Результати вмісту сірчистої кислоти подано в таблиці.

Назва продукту, виробник, маса пакування	Родзинки Виноград сушений, Ямуна, 80 г	Ізюм темний чилійський, Аромікс, 200 г	Родзинки світлі, Поварьонек, 150 г	Родзинки Виноград сушений темний, Премія, 200г
Масова частка сірчаної кислоти, %	372	276	230	256

Оскільки допустима норма сірчистого ангідриду в необроблених продуктах становить 100 мг/кг продукту, то згідно даних досліджень всі сухофрукти мають підвищений вміст сірчистого ангідриду та потребують попередньої обробки (промивання чи замочування у воді).

ЗАЛІЗОВМІСНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ВІД УРАНУ (VI)

Бащак О.Є., Ковальчук І.А.

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної Академії наук України,

alexandraev@ukr.net

Останнім часом значну увагу привертають композиційні матеріали, що містять нанорозмірне нуль валентне залізо. Такі матеріали знаходять широке застосування для очищення навколишнього середовища [1]. Схильність до агрегації і висока швидкість окислення нуль валентного заліза на жаль зменшує його ефективність у процесах сорбції та призводить до обмеженого терміну використання. Щоб усунути ці істотні недоліки використовують іммобілізацію частинок нуль валентного заліза на поверхні дисперсної неорганічної матриці.

У сорбційній практиці досить часто використовують глинистий мінерал монтморилоніт зі структурною коміркою 2:1. Неорганічні гідроксокаїони, інтеркальовані в міжшаровий простір монтморилоніту, розширюють його структурну комірку, при цьому утворюються регулярні пористі структури [2]. Залізовмісний наноккомпозит, що представляє собою нанорозмірне нуль валентне залізо, осажене на поверхні пілардованого монтморилоніту, має поліпшені сорбційно-відновні властивості щодо вилучення неорганічних токсикантів, зокрема металів з високим ступенем окислення - хрому (VI), урану (VI) та ін.

Тому мета роботи полягала в отриманні залізовмісного наноккомпозиту на основі пілардованого монтморилоніту для вилучення іонів урану з водного середовища.

Отримання залізовмісного наноккомпозиту проводили в два етапи: перший етап – це модифікування монтморилоніту позитивно зарядженими полігідроксокомплексами алюмінію та заліза (використовували солі $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) з отриманням пілардованого монтморилоніту. Другий етап - це осаження на поверхні пілардованого монтморилоніту солей заліза (III) та подальше їх відновлення боргідридом натрію NaBH_4 до Fe^0 .

Досліджено процеси сорбції іонів урану на залізовмісному наноккомпозиті та показано, що максимальні значення величин сорбції є значно вищими (30,1 і 33,5 мг/г для залізовмісних наноккомпозитів на основі Al- і Fe-пілардованого монтморилоніту) у порівнянні з природнім монтморилонітом (6,8 мг/г). Оскільки компонентами підземних вод зазвичай є комплексоутворювачі природного та техногенного походження (гумінові речовини, ЕДТА, НТА тощо), то утворення комплексів урану з вищезазначеними сполуками призводить до різкого зниження величин сорбції на природних глинистих мінералах [3]. Нами показано, що величини сорбції урану практично не знижуються при використанні залізовмісного наноккомпозиту при очищенні вод, які містять еквімолярні кількості комплексоутворювачів. Високі сорбційні характеристики залізовмісного наноккомпозиту обумовлені як сорбційними, так і відновними властивостями: іони урану (VI) відновлюються до урану (IV), який, утворюючи малорозчинний гідроксид, випадає в осад.

Таким чином, залізовмісні наноккомпозити є перспективними при застосуванні в процесах очищення забруднених важкими металами та радіонуклідами вод, які містять речовини-комплексоутворювачі. Поєднання сорбційно-відновлювальних властивостей залізовмісного наноккомпозиту є доцільним при видаленні труднорозчинних сполук.

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості / Норма: Київ, 2011. – 156 с.

2. Пилипенко І.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану та хрому Zr/Al – інтеркальованим монтморилонітом // Доповіді НАН України. – 2014, № 9. – С. 97 – 102.

3. Корнілович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Боголепов А.А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // Радиохимия. – 2006. – Т.48, № 6. – С. 525-528.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОЗОНУ В ФІЗІОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ

Бойко В. І., Шафорост Ю. А.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,

ShaforostYulia@ukr.net

Одним із сучасних немедикаментозних методів лікування є озонотерапія — високоефективний і економічно вигідний метод, що має широкий діапазон впливу, справляє бактеріцидний, вірусоцидний, фунгіцидний, імунокорегуючий, протигіпоксичний, дезінтоксикаційний вплив, має гарну переносимість і практично не має побічних ефектів [1..].

Використання медичного озону зменшує термін лікування, знижує летальність і ступінь інвалідизації. Озонотерапія широко використовується в хірургії, терапії, офтальмології, урології, косметології, акушерстві і гінекології, стоматології, анестезіології, реанімації, педіастрії, при лікуванні інфекційних і венеричних хвороб [2].

Проте в Україні застосуванням методів озонотерапії лікарі різних спеціальностей вимушені займатися не маючи затверджених медичних методик і відповідних ліцензій. Лікарі застосовували озонатори різних конструкцій і різних виробників [3]. Ці прилади в більшості своїй неточно визначають концентрацію озону, що ними виробляється, несертифіковані й малопридатні для використання в медицині.

Кожен лікувальний засіб має терапевтичну дозу, тому лікарі-озонотерапевти повинні знати, яка конкретна концентрація озону повинна бути застосована при тому чи іншому захворюванні; вимірювати і контролювати концентрацію озону, що виробляється приладом, при введенні його хворим. Існуючі на сьогодні методики визначення озону є недостатньо експресними, потребують складного обладнання. Тому розробка простих, доступних, оперативних методик визначення озону, зокрема, в фізіологічному розчині, є на сьогодні актуальною.

Метою нашого дослідження була розробка методик визначення озону розчиненого в фізіологічному розчині об'ємними методами, а саме: перманганатометричним та йодометричним, а також порівняння статистичних параметрів результатів визначення за різними методиками.

При перманганатометричному визначенні озону у фізіологічному розчині скористалися способом оберненого титрування. В якості допоміжних речовин використовували оксалатну кислоту (табл. 1) та сіль Мора (табл.2).

Таблиця 1. Концентрація озону в фізіологічному розчині установлена перманганатометричним методом (допоміжна речовина оксалатна кислота) в залежності від тривалості барботажу та терміну зберігання

Тривалість барботажу (хв)	Вихідна концентрація (моль/л та мг/л)	Концентрація озону (моль/л та мг/л) на етапах дослідження (хв)				
		5	10	20	30	60
20	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 0,8	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6	$5,0 \cdot 10^{-5}$ або 0,4	$5,0 \cdot 10^{-5}$ або 0,4	$2,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,2
40	$1,25 \cdot 10^{-4}$ або 1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 0,8	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 0,8	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6	$5,0 \cdot 10^{-5}$ або 0,4

Аналіз результатів визначень наведених в табл. 1 та 2 вказує на те, що за однакових умов експерименту в разі використання оксалатної кислоти в ролі допоміжної речовини одержуються дещо нижчі значення концентрації, ніж тоді, коли функцію відновника виконує сіль Мора. Це легко пояснити тим, що в разі першого варіанту суміш необхідно нагрівати, а це призводить до швидкого розкладання озону.

Таблиця 2. Концентрація озону в фізіологічному розчині установлена перманганатометричним методом (допоміжна речовина сіль Мора) в залежності від тривалості барботажу та терміну зберігання

Тривалість барботажу (хв)	Вихідна концентрація (моль/л та мг/л)	Концентрація озону (моль/л та мг/л) на етапах дослідження (хв)				
		5	10	20	30	60
20	$1,5 \cdot 10^{-4}$ або 1,2	$1,25 \cdot 10^{-4}$ або 1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$ або 0,4
40	$2,0 \cdot 10^{-4}$ або 1,6	$1,75 \cdot 10^{-4}$ або 1,4	$1,75 \cdot 10^{-4}$ або 1,4	$1,5 \cdot 10^{-4}$ або 1,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$ або 1,2	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6

Проводячи йодометричне визначення озону у фізіологічному розчині скористалися способом замісника. В якості допоміжної речовини використовували розчин калій йодиду. Результати визначень наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Концентрація озону в фізіологічному розчині установлена йодометричним методом в залежності від тривалості барботажу та терміну зберігання

Тривалість барботажу (хв)	Вихідна концентрація (моль/л та мг/л)	Концентрація озону (моль/л та мг/л) на етапах дослідження (хв)				
		5	10	20	30	60
20	$1,6 \cdot 10^{-4}$ або 1,28	$1,3 \cdot 10^{-4}$ або 1,04	$1,1 \cdot 10^{-4}$ або 0,88	$1,1 \cdot 10^{-4}$ або 0,88	$1,0 \cdot 10^{-4}$ або 0,8	$5,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,44
40	$2,0 \cdot 10^{-4}$ або 1,6	$1,8 \cdot 10^{-4}$ або 1,44	$1,8 \cdot 10^{-4}$ або 1,44	$1,5 \cdot 10^{-4}$ або 1,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$ або 1,2	$7,5 \cdot 10^{-5}$ або 0,6

Аналізуючи одержані результати можна стверджувати, що для визначення вмісту озону у фізіологічному розчині доцільно скористатися перманганатометричним методом (в якості допоміжної речовини використовувати сіль Мора), а також методом йодометрії (допоміжна речовина калій йодид). Динаміка зміни концентрації озону у фізіологічному розчині вказує на те, що лікувальний засіб повинен бути використаний протягом 30 хвилин.

1. Иванченко С.А. Современное обоснование применения озону в медицине / С.А. Иванченко // Лікарська справа. - 1998. - №4. - С. 32-39.

2. Рименг З. Практика озонотерапии / З. Рименг, Р. Фибан; пер. з нім. - М.: Здоровье, 2005. - С. 23.

3. Богданов А.Т. Техника и технология озонотерапия / А.Т. Богданов А.А. Койтенко, С.В. Денбовецкий // Медична техніка і технологія. - 1994. - №2. - С. 12-14.

1-[5-(3-НІТРОБЕНЗИЛ)-1,3-ТІАЗОЛ-2-ІЛ]АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛ – НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ

Ваньо М. П., Тимошук О. С.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
gorbach.marij@gmail.com

Останнім часом провідним напрямком аналітичної хімії є цілеспрямований пошук нових аналітичних реагентів для створення високочутливих, селективних методик визначення різноманітних металів. Досить добре в цій галузі зарекомендували себе похідні тіазолу, а саме тіазолілазонафтолові барвники.

Вперше синтезований у Львові реагент - 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол (BnTAN)[1,2] – є перспективним аналітичним реагентом, а його фізико-хімічні характеристики вивчені достатньо повно. Доведена об'ємна структура цього тіазолілазобарвника призвела до покращення хіміко-метрологічних характеристик, зокрема вибіркової, визначення ряду перехідних металів. 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол відновлюється у широких межах кислотності середовища, тому це дає можливість його використання у вольтамперометричних дослідженнях.

Цікавим та актуальним є вивчення фізико-хімічних властивостей нових похідних BnTANу із замісниками різної природи відносно площини тіазолу. Дана робота присвячена дослідженню вольтамперометричних властивостей нового похідного BnTANу – 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азо-нафтален-2-олу (нітро-BnTAN), пошуку реакцій комплексоутворення з іонами металів різної природи.

1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азо-нафтален-2-ол (нітро-BnTAN) (Рис. 1) – один з представників азобарвників, який синтезований на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Порошок червоно-бурого кольору, погано розчинний у воді, проте характеризується доброю розчинністю в етанолі.

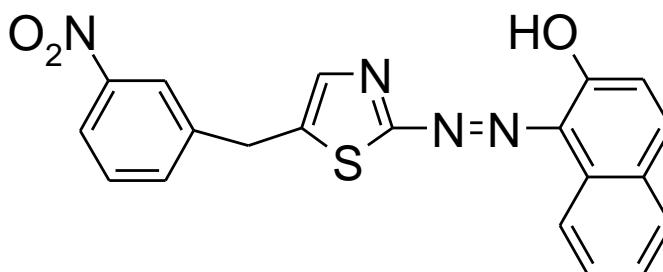


Рис. 1. Графічна формула 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азо-нафтален-2-олу.

Вольтамперометричні дослідження реагенту показали, що барвник є досить полярографічно активним. Що свідчить про можливість його використання у вольтамперометричних дослідженнях. Полярографічний струм прямолінійно залежить від концентрації реагенту.

Були проведені вольтамперометричні дослідження нітро-BnTAN за різної кислотності середовища.

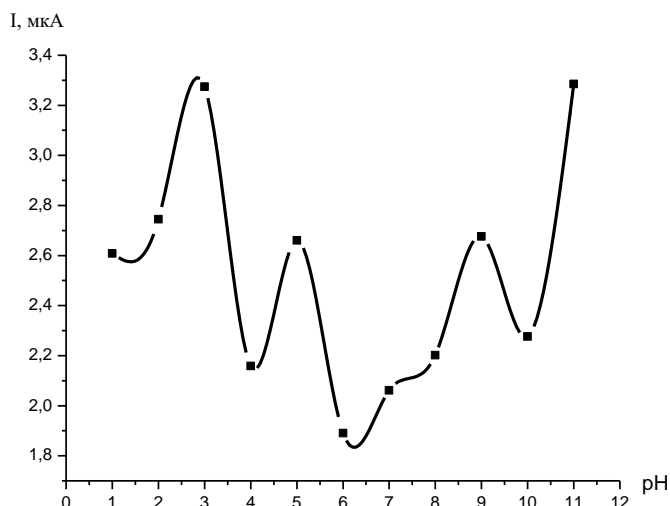


Рис. 2. Залежність полярографічного струму від рН середовища $C(\text{нітро-ВнТАН}) = 3,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$, $V = 1,0 \text{ В/с}$, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

З одержаної залежності видно, що зі збільшенням кислотності середовища пік зсувається в катодну область і корелює із формою існування ВнТАН (Рис. 2).

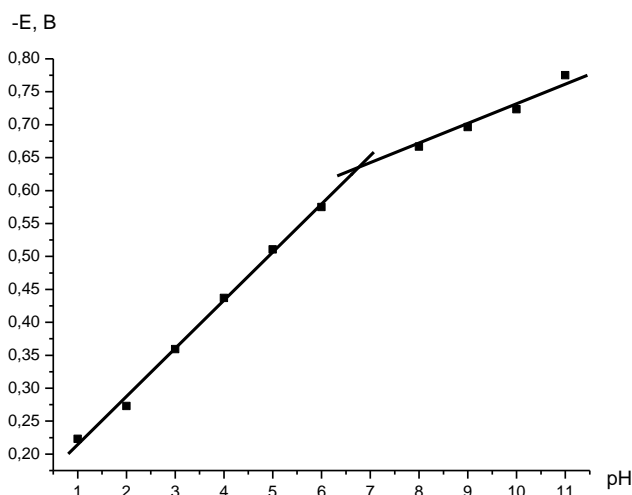
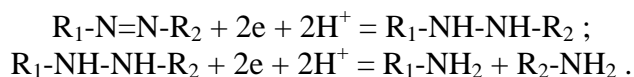


Рис. 3. Залежність потенціалу відновлення від кислотності середовища $C(\text{нітро-ВнТАН}) = 3,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$, $V = 1,0 \text{ В/с}$, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

Такий вигляд залежності потенціалу відновлення від кислотності середовища можна пояснити зміною механізму відновлення азогрупи зі зміною рН. Продуктом першої стадії електрохімічного відновлення є гідразо-похідне, яке на другій стадії далі відновлюється до відповідних аміно-похідних:



На зміну механізму відновлення може вказувати зміна кута нахилу залежності потенціалу піку від рН розчину (Рис. 3). Наприклад, від рН 1,0 до рН 6,0 кутовий коефіцієнт цієї залежності дорівнює 71 мВ/рН, а в інтервалі рН 7,0–11,0 – 31 мВ/рН. Тобто в більш лужному середовищі зменшується кількість іонів гідрогену, які приєднуються до азогрупи, а це може свідчити про утворення нових продуктів відновлення.

Кількість іонів гідрогену, які беруть участь в електрохімічному відновленні, розраховували із залежності потенціалів катодних піків від кислотності середовища. Для першого випадку кількість іонів гідрогену становить $1\text{H}^+/\text{e}$, для другого - $1\text{H}^+/2\text{e}$.

Для реагенту також була одержана залежність за різної швидкості розгортки потенціалу, яка має прямолінійний характер з тангенсом кута нахилу $\text{tg}\alpha=0,999$, що свідчить про адсорбційну природу струму процесу відновлення реагенту (Рис. 4).

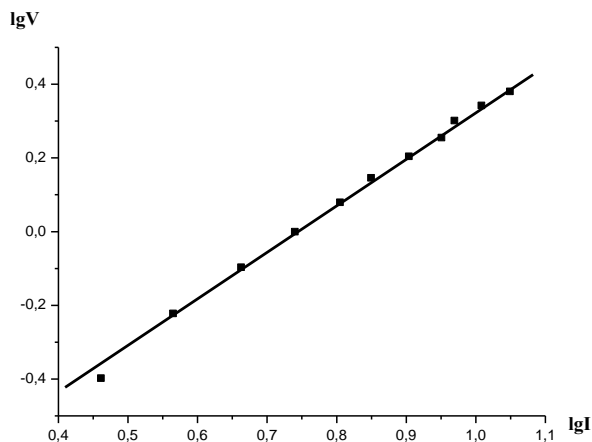


Рис. 4. Залежність логарифма величини полярографічного струму нітро-BnTAN від логарифма швидкості розгортки потенціалу. $C(\text{нітро-BnTAN}) = 1,985 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

Проведено вольтамперометричні дослідження водно-етанольних розчинів нового аналітичного реагенту нітро-BnTAN за наявності іонів Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Fe(III) в широких межах рН.

Встановлено оптимальні умови взаємодії 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2іл]азонафтален-2-олу з іонами Co^{2+} : співвідношення компонентів комплексної сполуки $C(\text{Co}^{2+}) : C(\text{нітро-BnTAN}) = 1:2$; кислотність середовища (сполука утворюється у лужному середовищі при $\text{pH} = 11$); максимум полярографічного струму спостерігається при потенціалі $E = -0,751 \text{ В}$, спостерігаємо суттєве зменшення піку комплексу і зсув потенціалу в катоднішу область. Розраховано метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Co(II) за піком комплексної сполуки з використанням нітро-BnTAN.

Досліджено утворення комплексу нітро-BnTAN+ Ni(II) . Знайдено, що хелат Ni(II) із нітро-BnTAN утворюється в діапазоні рН 5-11. Стійкий комплекс утворюється за $\text{pH} = 7$. Встановлено оптимальні умови взаємодії 1-[5-(3-нітро-бензил)-1,3-тіазол-2іл]азонафтален-2-олу з іонами Ni^{2+} : співвідношення компонентів комплексної сполуки $C(\text{Ni}^{2+}) : C(\text{нітро-BnTAN}) = 1:2$; кислотність середовища ($\text{pH}=7$); максимум полярографічного струму спостерігається при потенціалі $E = -0,640 \text{ В}$. Розраховано метрологічні характеристики вольт-амперометричного визначення Ni(II) з новим реагентом.

1. Tupys A. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection / A. Tupys, J. Kalemekiewicz, Y. Bazel et al. // J. Mol. Struct. – 2016. – Vol. 1127. – P. 722–733.

2. Тупыс А.Н. 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол – новый аналитический реагент для определения ионов переходных металлов / А.Н. Тупыс, А.С. Тимошук // VII Всероссийская конфер. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием по химии и наноматериалам “Менделеев – 2013”: тезисы док., 2-5 апреля 2013 г. – СПб.: Изд-во Соло, 2013. – С. 57.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ПИТНОЇ ВОДИ

Видюк Н.С., Видюк Т.О., Гриценко І.О., Левковець С.І.

Млинівська загальноосвітня школа І – ІІІ ступенів № 3

Млинівської селищної ради Рівненської області

ya.hhhhgagg@i.ua

Надмірна твердість води створює санітарно-побутові проблеми, ускладнює проведення ряду технологічних процесів, зумовлює відкладення шлаків і накипу у розподільній системі, особливо при нагріванні, погіршує властивості водорозчинних фарб, зменшує піноутворювальну здатність водних розчинів, а також вогнегасну ефективність піни.

З іншого боку, м'яка вода може мати низьку буферну ємність і викликати корозію трубопроводів і водопровідного устаткування. Тому в ряді застосувань іноді приходиться проводити спеціальну обробку води з метою досягнення оптимального співвідношення між твердістю води та її корозійною активністю.

Разом з тим, твердість води, чи її відсутність може призводити до різного роду захворювань. Наслідками надмірної твердості води є захворювання на гастрит і дуоденіт, виразкову хворобу. Дефіцит йоду у воді та її висока твердість сприяє захворюванню на ендокринопатію. Висока твердість води зумовлює виникнення так званих «кам'яних захворювань»: сечокам'яна, нирковокам'яна, жовчнокам'яна хвороби, а також подагри.

Натомість вода з низькою твердістю, як засвідчують дослідження вчених, сприяє виникненню серцево-судинних захворювань та розвитку остеопоротичних змін у кістковій системі. Саме тому необхідно забезпечити оптимальну твердість води, як для споживання людиною так і в технічних цілях, що потребує систематичного та постійного контролю [1].

Метою роботи є дослідження фізико-хімічних показників питної води в с. Ужинець.

Для визначення карбонатної твердості води використовували кислотно-основне титрування (індикатор метиловий оранжеский), для визначення загальної твердості – комплексонометричне титрування (індикатор еріохром чорний Т).

Для дослідження було відібрано 9 проб води на території с. Ужинець: проби № 1, 3, 4, 9 відібрані з системи централізованого питного водопостачання, а проби № 2, 5-8 – з систем нецентралізованого питного водопостачання (колодязів та свердловин).

За результатами кислотно-основного титрування встановлено, що тимчасова твердість води в пробі № 9 є найбільшою (6,498), найменшою – в пробі № 7 (3,189), інші проби мають проміжні значення. Загальна твердість води проб № 1, 4, 9 (за винятком № 3) є вищою граничного показника 7 ммоль-екв/л [2, 3], а усі проби води відібрані з колодязів та свердловин відповідають держстандарту України 2011 року (≤ 10 ммоль-екв/л) [2] (табл. 1) та не відповідають (за винятком проби № 8: 6,164 ммоль-екв/л) Національному стандарту України 2014 року (7 ммоль-екв/л) [3].

За результатами комплексонометричного визначення (табл. 1) нами встановлено, що концентрація іонів кальцію коливається в інтервалі 4,459-6,033 ммоль-екв/л, а концентрація іонів магнію – в межах від 0,131 до 3,279 ммоль-екв/л.

Таблиця 1 Концентрації іонів Кальцію та Магнію у пробах води

№ проби води	$T_{Ca^{2+}}$, ммоль-екв/л	$T_{Mg^{2+}}$, ммоль-екв/л	T_{Σ} , ммоль-екв/л
1	4,721	3,279	8,000
2	5,508	2,623	8,131
3	4,459	2,098	6,557
4	5,902	2,229	8,131
5	6,033	1,311	7,344
6	5,246	1,967	7,213
7	4,459	2,623	7,082

Продовж. табл. 1 Концентрації іонів Кальцію та Магнію у пробах води

№ проби води	$T_{Ca^{2+}}$, ммоль-екв/л	$T_{Mg^{2+}}$, ммоль-екв/л	T_{Σ} , ммоль-екв/л
8	6,033	0,131	6,164
9	5,770	2,230	8,000

За результатами дослідження встановлено, що вміст іонів Кальцію в пробах знаходиться в межах 89,358-120,896 мг/л, що є менше норми, а вміст іонів Магнію – в діапазоні 1,595-39,869 мг/л, що є значно менше граничного вмісту. Варто зазначити, що в пробі № 8 зафіксовано аномально низький вміст іонів Кальцію (1,595 мг/л).

Титриметричними методами аналізу досліджено тимчасову та загальну твердість даних проб води. Оскільки, тимчасова твердість води зумовлена наявністю гідрокарбонатів кальцію та магнію, котрі під дією температури перетворюються на нерозчинні карбонати, то найбільш придатною для технічних процесів є проба води № 7, найменш придатна – проба № 9. Проби води № 3, 5-8 відносяться до вод середньої твердості, а проби № 1, 2, 4, 9 – до твердих вод.

Незважаючи на те, що всі проби води в більшій чи меншій мірі не відповідають Національному стандарту України [3], підвищений вміст розчинних солей кальцію та магнію буде сприяти поповненню організму відповідними макроелементами. Тому всі проби води людина може використовувати в харчових цілях.

1. Мартинович Н. В. Метод вимірювання твердості води за параметрами імітансу та його метрологічне забезпечення: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.01.02. стандартизація, сертифікація та метрологічне забезпечення / Національний університет “Львівська політехніка”. – Львів, 2012. – 20 с.

2. Державні санітарні норми та правила “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” (ДСанПіН 2.2.4-171-10) [Електронний ресурс] // Міністерство охорони здоров'я України: [http://moz.gov.ua]. Київ, 2010. URL: http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10 (дата звернення: 11.01.2018).

3. Національний стандарт України. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості (ДСТУ 7525:2014): офіц. вид.: станом на 23 жовт. 2014 р. / Міністерство економічного розвитку і торгівлі України. – Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. – 30 с.

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ МОДИФІКОВАНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ У РОЗЧИНІ НАТРІЙ ХЛОРИДУ

Герцик О.М.¹, Гула Т.Г.¹, Демчина Т.Р.¹, Пандяк Н.Л.², Сеньків Н.П.³

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, o_hertsyk@yahoo.com

²Національний лісотехнічний університет України

³Львівський медичний інститут

Розвиток енергетики, космічної, авіаційної та інших галузей техніки вимагає нових, високоякісних і, особливо, легких сплавів, які володіють теплостійкістю, високим опором корозії, міцністю і достатньою пластичністю при низьких та високих температурах. До такого класу матеріалів належать сплави на основі алюмінію.

Застосування цих матеріалів розширюється в нових напрямках, таких як медицина, біологія і, разом з тим, виникає проблема їх захисту від специфічних агресивних середовищ. При цьому є можливість застосування полімерних пероксидних покриттів як антисептичних засобів, а також іммобілізаторів лікарських препаратів. Систему метал-покриття-електроліт розглядають як електрохімічно активну систему, яка має специфічні властивості, пов'язані із наявністю на поверхні металу плівки олігомерного чи полімерного покриття, що змінює характер дифузії реагуючих речовин і кінетику електрохімічних реакцій. Таку систему

Методом хронопотенціометрії досліджували корозійну тривкість стрічок аморфних сплавів на основі алюмінію наступного складу: $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, одержані методом швидкого гартування (10^6 K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною 20 мм і товщиною 35 мкм. Внаслідок технологічних особливостей одержання для аморфних сплавів у вигляді стрічок розрізняють контактний (к) та зовнішній (з) бік, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплави виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 -\text{C}- \\
 | \qquad | \\
 -[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3(\text{O})\text{CO}}{\text{CH}}] - [\text{CH}_2 - \underset{\text{C} \equiv \text{C}}{\text{CH}}] - \text{CH} - \text{CH} - \\
 | \qquad | \\
 (\text{CH}_3)_3\text{COO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3
 \end{array}
 \quad (\text{ОП-1})$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \sim\sim\sim [\text{CH}_2-\text{CH}]_k - [\text{CH}_2-\text{CH}] - \text{---} - [\text{CH}-\text{CH}] \sim\sim\sim \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \text{O}=\text{C} \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{O}=\text{C} \qquad \text{O} \qquad \text{C}=\text{O} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{C}=\text{O} \qquad \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3
 \end{array}
 \quad (\text{ОП-2})$$

Проаналізувавши дослідження кінетики встановлення потенціалу на обох поверхнях стрічок аморфних металевих сплавів на основі Al у 0,5 М водному розчині NaCl (рис.), встановлено, що для сплаву, який одночасно містить два РЗМ елементи, спостерігається підвищення корозійності тривкості, про що свідчить зсув кінцевих значень потенціалів у анодну область. Якщо ж з сплав містить лише Gd, то потенціали зсуваються в катодну область. Заміна у сплаві $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ частини атомів Ni на Fe призводить до суттєвого зниження корозійної тривкості, що проявляється у значному зсуві значень потенціалів у від'ємний бік. Отже, в даних умовах добавки Y до алюмінієвих сплавів підвищують корозійну тривкість, а добавки Fe – знижують.

24

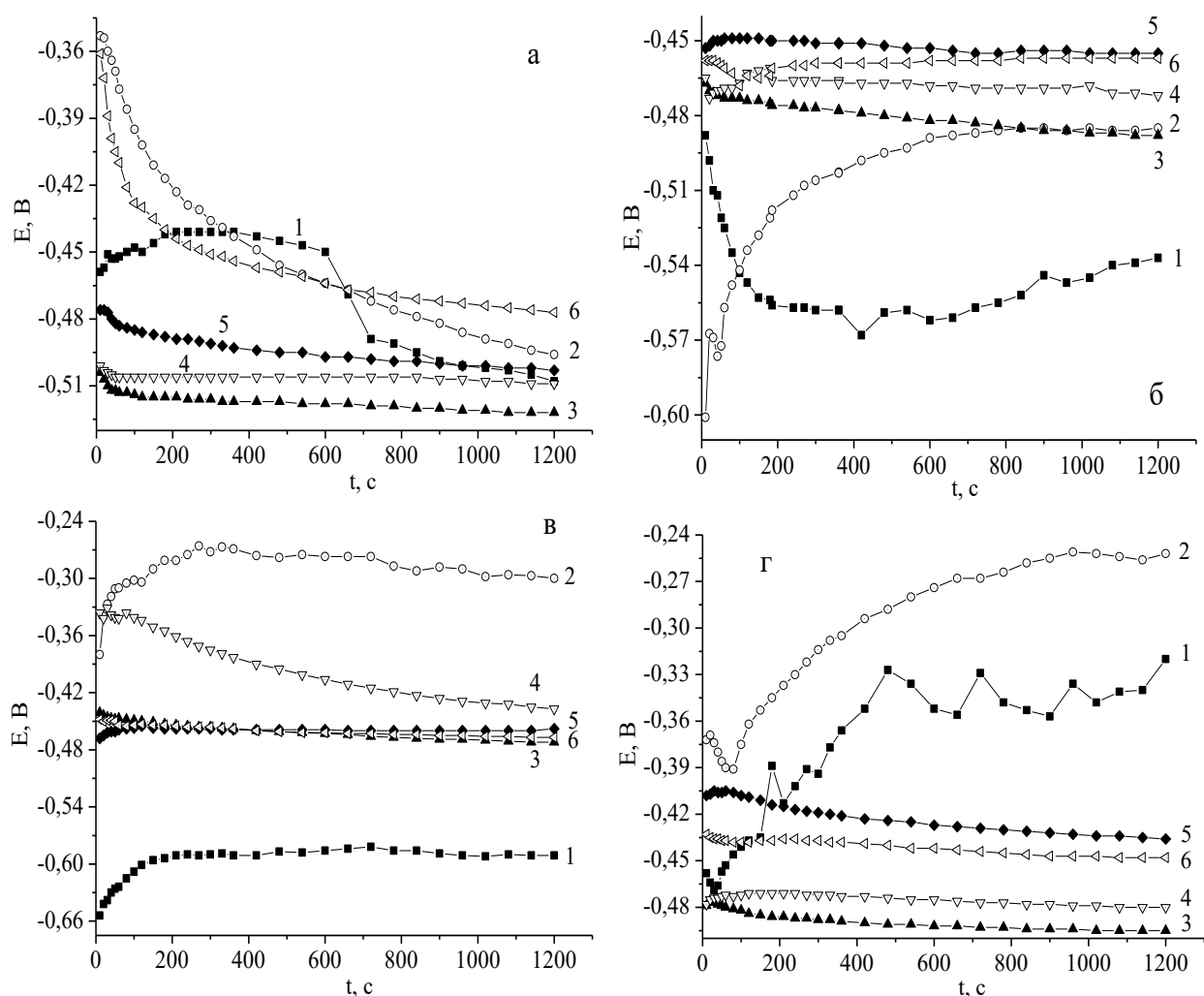


Рис. Встановлення потенціалу контактної (1,3,5) та зовнішньої (2,4,6) поверхонь АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ (б), $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (в), $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (г) вихідних (1,2) та попередньо витриманих 30 хв в 1% розчинах олігопероксидів ОП-2 (3,4), ОП-1 (5,6) у 0,5 М водному розчині NaCl.

Формування олігопероксидного шару з ОП-2 є менш ефективним для поверхонь алюмінієвих сплавів досліджуваного складу, про що свідчить зсув кінцевих значення потенціалів у від'ємну область. Очевидно, такі результати свідчать про відмінності полімерних та неорганічних шарів у випадку різних зразків та плівкоутворювачів.

Отже, модифікацією зразків аморфних сплавів на основі алюмінію можна змінювати їх корозійну тривкість у різних агресивних середовищах.

1. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М., Котур Б.Я., Переверзева Т.Г. Електрохімічна активність аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ і $\text{Al}_{87}(\text{Gd}, \text{Y})_5(\text{Ni}, \text{Fe})_8$ у розчинах основ // Праці НТШ. Хем. Біохем. – 2011. – Т. 28. – С. 62–69.

2. Бойчишин Л.М., Ковбуз М.О., Герцик О.М., Котур Б.Я., Носенко В.К. Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5(\text{Ni}/\text{Fe})_8$ // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 313–321.

3. Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л., Котур Б.Я., Носенко В.К. Корозійні властивості аморфних сплавів на основі алюмінію // Фіз.- хім. механ. матер. – 2004. – № 4. – С. 95–98.

4. Xhanari K., Finšgar M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions // Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 29. – P. 47–54.

ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ ПРИРОДНУЮ СРЕДУ

В.В. Даценко

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ),

chemistry@khadi.kharkov.ua

Масштабы техногенного загрязнения окружающей природной среды (ОПС) в последние годы приобретают глобальный характер. Основными источниками поступления тяжелых металлов (ТМ) в ОПС являются гальваношламы (ГШ), образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств. Так, при травлении изделий из медных сплавов в травильном растворе накапливаются соли металлов, входящих в состав оксидной пленки, которая формируется при горячей обработке и отжиге.

Из-за низкого уровня утилизации промышленных отходов в Украине (12 %) общий объем их накопления на территории нашей страны постоянно возрастает, что обуславливает возрастание техногенного загрязнения всех компонентов ОПС [2].

Большую часть ГШ тоже складывают (в шламонакопителях). Значительное количество содержащихся в них ТМ попадает в почву. Миграция ТМ из гальваношламов, размещенных на поверхности почвы, происходит главным образом с дождевыми водами и приводит к загрязнению грунтовых вод [1,2]. Эту проблему следует решать комплексно: необходимо исследовать как процессы трансформации соединений ТМ в почвах, так и динамические особенности растворов загрязнителей, проникающих в подпочвенные горизонты.

Более сложной задачей является исследование химических превращений, протекающих в промышленных отходах под действием различных факторов внешней среды, так как вещества на свалках окисляются, гидролизуются, взаимодействуют друг с другом или подвергаются биодegradации [3, 4]. При этом санитарно-химические исследования необходимо осуществлять постоянно, поскольку их результаты позволяют установить степень угрозы здоровью людей.

Следует отметить, что вопросам связывания ионов тяжелых металлов посвящено достаточно много работ, в то время как исследованиям особенностей продвижения ТМ, высвобождающихся из шламовых отходов, уделено гораздо меньше внимания.

Целью данной работы является санитарно-химическая оценка потенциальной экологической опасности модельного гальваношлама. Для реализации поставленной цели были получены модельные медно-цинковые ГШ и изучены закономерности растворения соединений меди и цинка в модельных растворах с разным уровнем pH. Выбор этих металлов, относящихся к высокому (второму) классу опасности, связан с их значительным содержанием в промышленных ГШ.

Определение количественного содержания Cu и Zn в гальваношламе, экспериментально полученном путем нейтрализации сульфатного медно-цинкового раствора гашеной известью, осуществляли методом электронно-зондового микроанализа на японском сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV. Как показал рентгеновский микроанализ INCA, указанные элементы имеют следующие массовые доли в исследуемом ГШ: $W(\text{Cu}) = 17,82 \%$, $W(\text{Zn}) = 16,12 \%$. Согласно рентгенофазовому анализу основными фазами образца модельного ГШ являются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гуннингит $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ктеназит $(\text{ZnCu})_5(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}$, антлерит $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$, госларит $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и намувит $(\text{Zn}_{3,2}\text{Cu}_{0,8})(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Оценку степени безопасности ГШ для ОПС и сопоставление концентраций растворимых Cu^{2+} и Zn^{2+} проводили с использованием трех экстрагентов – дистиллированной воды, ацетатно-аммонийного буферного раствора и минеральной кислоты (0,8 М HCl) [5]. Для получения вытяжек модельный ГШ смешивали с экстрагентом в соотношении 1:10, после чего смесь отстаивали и фильтровали. Концентрации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в вытяжках определяли атомно-абсорбционным методом (с помощью спектрофотометра «Сатурн» отечественного производства) в соответствии с рекомендациями через 1, 3, 7, 10, 20 и 30 суток. Шлам выдерживали в экстрагентах при температуре 20 °C.

Необходимо отметить, что соединения ТМ, входящие в состав ГШ, неустойчивы к атмосферным воздействиям, в связи с чем они могут представлять существенную опасность для ОПС. Для исследования последствий контакта ГШ с агрессивной средой проведено экспериментальное моделирование поведения системы «ГШ – модельная среда» с использованием дистиллированной воды, ацетатно-аммонийного буферного раствора и 0,8 М НСl, имеющих разный уровень pH. Его результаты, приведенные в табл. 1, показали, что все виды рассмотренных вытяжек характеризуются довольно высокими концентрациями Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Таблица 1. Растворение соединений тяжелых металлов медно-цинкового гальваношлама в модельных средах

ТМ	Срок растворения ГШ, сут.					
	1	3	7	10	20	30
Концентрация ионов металла (С), мг/дм ³						
Дистиллированная вода (pH = 6,8)						
Cu^{2+}	15,527	29,025	35,567	39,957	63,683	76,47
Zn^{2+}	3127,5	3325,0	3470,0	3707,5	3791,25	4175,0
Ацетатно-аммонийный буферный раствор (pH = 5,1)						
Cu^{2+}	1169,3	1384,6	1618,2	1802,1	1963,6	2543,7
Zn^{2+}	2262,0	2792,5	3417,5	4045,0	5380,0	5871,25
0,8 М НСl (pH = 1,98)						
Cu^{2+}	6475,0	7275,0	7350,0	7325,0	7275,0	7250,0
Zn^{2+}	6850,0	7357,5	7390,0	7282,5	6737,5	6580,0

Кроме того, было установлено, что в ГШ преобладают кислотные труднорастворимые формы Cu и Zn, при этом медь имеет незначительную долю водорастворимых форм, характеризующих максимальную миграционную и биологическую активность ТМ, а цинк – существенную. Оба металла отличаются высокими концентрациями подвижных форм, извлекаемых из ГШ ацетатно-аммонийным буфером.

Можно предположить, что появление Zn в водном модельном растворе обусловлено вхождением в состав модельного ГШ хорошо растворимых в воде гуннингита $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и госларита $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Антлерит $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$ слабо растворим в воде, но хорошо растворим в кислотах, что объясняет присутствие меди в кислотных вытяжках. Наличие этих ТМ в кислотных и ацетатно-аммонийных буферных вытяжках, возможно, связано и с образованием гидратированных двойных гидроксосолей – намувита $(\text{Zn}_{3,2}\text{Cu}_{0,8})(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ктеназита $(\text{ZnCu})_5(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Установлено, что из двух исследуемых металлов, содержащихся в модельном гальваношламе, цинк легче отдает ионы в раствор, чем медь, поэтому катионы Zn^{2+} вносят больший вклад в негативное воздействие на ОПС по сравнению с катионами Cu^{2+} .

Представленные в табл. 1 результаты исследования миграции Cu^{2+} и Zn^{2+} из ГШ в дистиллированную воду и ацетатно-аммонийный буферный раствор, показатель кислотности которого близок к pH дождевой воды, свидетельствуют о том, что концентрация Zn^{2+} в водных вытяжках в сотни раз превышает содержание Cu^{2+} , а в ацетатно-аммонийном буфере – вдвое. Вместе с тем растворение обоих металлов в данных вытяжках имеет схожую восходящую динамику, указывающую на аналогичность протекающих процессов.

Поскольку деструктивные физико-химические процессы в толще складированных ГШ часто приводят к повышению кислотности [1], исследовалась способность ТМ к растворению в 0,8 М НСl (табл. 1). Установлено, что эмиссия ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из образцов ГШ в кислотные вытяжки значительно выше, чем в водные и ацетатно-аммонийные. Данный эксперимент позволяет определить валовое содержание потенциально опасных элементов, которые могут переходить в подвижную форму и оказывать негативное влияние на объекты ОПС.

Поступление ионов меди из ГШ в 0,8 М НСl приводит к насыщению ими кислотной вытяжки. Изучение динамики растворения соединений Cu и Zn показало, что в первые сутки

концентрации ионов ТМ в вытяжках возрастают в 1,1–1,2 раза. На десятые сутки процесс растворения соединений меди и цинка практически прекращается, т.е. более длительное воздействие (30 суток) на ГШ кислотной среды не приводит к дальнейшему увеличению концентраций ионов.

Полученные результаты можно объяснить кинетическими особенностями процесса. В течение первых суток под воздействием кислой среды происходит интенсивное растворение соединений меди и цинка в поверхностных слоях образца ГШ с переходом ионов исследуемых металлов в раствор. В дальнейшем миграция Cu^{2+} и Zn^{2+} замедляется, что связано с нарастанием диффузионных затруднений для их извлечения из образца. Предположительно протекает и обратный процесс – соединения меди и цинка осаждаются из раствора в шлам.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что интенсивность растворения меди и цинка в системе «ГШ – модельный раствор» определяется главным образом химическими свойствами элементов ГШ, влияющими на характер взаимодействия и прочность связей между этими элементами.

Оценка потенциальной водно-миграционной опасности компонентов изучаемого ГШ проводилась путем сопоставления максимальных уровней фактического содержания ТМ шлама в водном и буферном экстрактах (табл. 1) с предельно допустимыми концентрациями исследуемых металлов для водоемов (ПДК_в). Для каждого загрязнителя модельного ГШ определялась кратность превышения концентрации ее нормативного значения (ПДК_в(Cu) = 1 мг/л; ПДК_в(Zn) = 1 мг/л) [6]. Результаты проведенного сравнительного анализа показали, что в обеих вытяжках концентрации ионов меди и цинка значительно превышают ПДК этих металлов, установленные для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Следует также отметить, что в медно-цинковом шламе Zn имеет повышенную водно-миграционную активность по сравнению с Cu в нейтральных (рН = 6,8) и слабокислых (рН = 5,1) средах: отношение $C(\text{Zn}^{2+})$ к $C(\text{Cu}^{2+})$ (кратность превышения) в водной вытяжке составляет 54, а в ацетатно-аммонийном буфере – 2. Такая зависимость растворимости меди и цинка от рН среды объясняется химическими свойствами соединений этих элементов.

Анализ полученных данных показал, что исследуемый медно-цинковый ГШ обладает потенциальной водно-миграционной опасностью, т.е. его нельзя считать экологически безопасным для ОПС.

1. Касимов А.М. Проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / А.М. Касимов, Е.Е. Решта и др. // Экология и промышленность. – 2011, №1. – С. 65-69.

2. Галецкий Л.С. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // Науково-технічний журнал «Екологія довкілля та безпека життєдіяльності». – 2008, №5. – С. 10-14.

3. Селиванов О.Г. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом / О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов, Н.В. Селиванова, В.А. Михайлов, О.В. Савельев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2013, №3(6), Т. 15. – С. 1956-1959.

4. Латышевская Н.И. Эколого-токсикологическая оценка твердых бытовых отходов, захораниваемых на полигоне / Н.И. Латышевская, Е.В. Юдина, Г.А. Бобунова // Вестник ВолГМУ. – 2009, №1(29). – С. 73-75.

5. Руководящий документ. РД 52.24.81-89. Методические указания по определению массовой концентрации цинка, меди, марганца, железа в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени.

6. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. Наказ МОЗ України № 163/1940 від 15.04.97.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІКОТОКСИНІВ В ЗЕРНОВИХ ПРОДУКТАХ ТА КОРМАХ

Довганич Л.І., Юрченко О.М.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

lidka19895@gmail.com

Мікотоксини – це вторинні метаболіти мікроскопічних плісневих грибів таких, як *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* та ін., які являються особливо небезпечними токсичними речовинами, що забруднюють зерно, корми та харчові продукти. В наш час їх описано більше 500 різновидів. Продукуються мікотоксини біля 350 видами грибків та плісень, які мають до 10 000 штамів. На сьогодні проблема мікотоксинів і мікотоксикозів набуває все більшої актуальності як в Україні, так і в усьому світі, адже більшість зернових продуктів містить мікотоксини.

Мікотоксикози – захворювання, що уражають тварин та птицю внаслідок поїдання кормів, уражених мікроскопічними грибами із родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, які продукують мікотоксини високої токсичності, а деякі з них діють канцерогенно, тератогенно, мутагенно, ембріотоксично та спричиняють дисбактеріозну, імунодепресивну, алергенну, дерматонекротичну дії. Токсична дія їх, в основному, проявляється запаленням слизових оболонок травного каналу, нерідко із некротичними ураженнями. Окрім того, вони уражають нервову і серцево-судинну системи, печінку, пригнічують імунітет. Умовами для розвитку токсичних мікроскопічних грибів є підвищена вологість і низька температура.

Для діагностики мікотоксикозів та диференціації мікотоксинів розроблено значну кількість методів, але всі вони мають недолік в тому, що зумовлені використанням лабораторних тварин. Також донедавна використовували методи тонкошарової та газової хроматографії, а також метод рідинної хроматографії високого тиску. Але ці дослідження трудомісткі, потребують багато часу, тривалої пробопідготовки та значних затрат реагентів. Крім того, необхідне дороге обладнання та навчений обслуговуючий персонал. Саме тому, в останні роки особливо актуальним є застосування біохімічних та мікробіологічних методів та їх вдосконалення.

Ми перевіряли зернові продукти торгової марки «Вілія» («Волинське зернопродукт») на наявність Вомітоксину (скор. ДОН) за допомогою тест-системи Ридаскрин Фаст Дон. В основі методу лежить взаємодія антигенів з антитілами.

Вомітоксин, також дезоксиніваленол (скор. ДОН) - органічна речовина, тріхотеценовий мікотоксин, вторинний метаболіт, що продукується кількома видами мікроміцетами - мікроскопічними пліснявими грибами роду *Fusarium* (*Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*). Є контамінантом. Високотоксичний. Викликає сильне отруєння, що супроводжується блювотою (від англ. Vomiting - блювота) і розладами шлунково-кишкового тракту. Володіє імунодепресивним ефектом.

Підготовка зразків. Відбір проб здійснювали за ГОСТ 13496.0-80 і ДСТУ ISO 13690-2003. Наважку 5 г змеленого на порошок зразка переносили у центрифужну пробірку зі щільним корком і додавали 12,5 мл суміші метанол/дистильована вода в пропорції 70/30. Енергійно струшували. Одержану суспензію фільтрували через паперовий фільтр. Отриманий фільтрат розводили 1:1 (1+1) високоочищеною водою. Для аналізу використовували 50 мкл фільтрату.

Процедура аналізу. Для аналізу використовували мікротитрувальний планшет на 48 чарунок (6 стрипів по 8 чарунок кожен), сенсibilізований уловлюючими антитілами, стандартні зразки охратоксину А (метанол/вода): 0, 5, 10, 20, 40 мкг/кг, (1,3 мл), кон'югат охратоксину А з пероксидазою, 3,0 мл, анти-охратоксин А антитіла 3,0 мл, субстрат/хромоген 10,0 мл, стоп-реагент, що містить 1 N розчин сірчаної к-ти, 14 мл.

У відповідні чарунки дозатором додавали по 50 мкл стандартних і досліджуваних розчинів в кожному окрему чарунку використовуючи для кожної новий наконечник. Дозатором додавали в кожному чарунку по 50 мкл препарату кон'югату.

Потім додавали в по 50 мкл розчину антитіл. Розчин в чарунках перемішували, обережно постукуючи по краях планшета, і залишали планшет на 10 хв. (± 1) за кімнатної температури у темряві.

Рідину з чарунок виливали і видаляли краплі рідини, що залишилися, шляхом трикратного постукування планшетки по столі, накритому фільтрувальним папером.

Дозатором промивали чарунки 250 мкл дистильованої води. В кожную чарунку додавали по 100 мкл розчину субстрат/хромоген. Ретельно перемішували та інкубували за кімнатної температури протягом 5 хв. ($\pm 0,5$) у темряві.

В кожную чарунку додавали по 100 мкл стоп-реагенту і ретельно перемішували. Не пізніше 10 хвилин після додавання стоп-реагенту вимірювали оптичну густину у кожній лунці за довжини хвилі 450 нм відносно пустої лунки (повітря).

Середні значення оптичної густини, виміряної в чарунці з досліджуваними розчинами, ділять на середнє значення оптичної густини, виміряної в чарунці з першим (нульовим) стандартом, результат множать на 100. Таким чином, результат виміру оптичної густини виражається у відсотках від оптичної густини чарунки з нульовим стандартом, тобто:

$$\frac{\text{Середня оптична густина чарунки із пробою}}{\text{Середня оптична чарунки з нульовим стандартом}} \times 100 = \text{відносна оптична густина \%}$$

Досліджували зерно кукурудзи, сої та пшениці. Дослідження проводили для 5 зразків. Результати досліджень вмісту ДОН, визначені за калібрувальним графіком, побудованим для стандартних зразків, подано в таблиці.

Досліджуваний продукт	Значення і допуск за стандартом, мг/кг	Вміст дезоксиніваленолу (вомітоксину), мг/кг
Кукурудза	0.008	0.15
Пшениця	0.007	0.05
Соя	0.005	0.03

1. Основи токсикології / В.С. Бондар, О.О. Маміна, В.І. Степаненко та ін. — Х., 2002; Химическая энциклопедия.

2. Агольцов В.А., Полников И.А. Рекомендации по диагностике, профилактике и мерам борьбы с микозами и микотоксикозами сельско-хозяйственных животных. Саратов. Аквариус, 2002.

3. Методика количественного определения дезоксиваленола (вомітоксина) в зерновых продуктах, солоде и кормах с помощью тест-системы Ридаскрин Фаст Дон (інструкція).

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОННЫМ КРАСИТЕЛЕМ ПИРОНИН G

Жилко В.В.^{1,2}, Климашевич Н.В.²

¹Белорусский Государственный университет, г. Минск

²Белорусский Государственный педагогический университет имени М. Танка, г. Минск,
n.klimashevich@mail.ru

В экстракционно-фотометрических методах количественного определения гидрофобных анионов, в частности высших карбоновых кислот, вопрос подбора подходящего катионного красителя является зачастую ключевым. Не менее важным является и обоснованный подбор состава органической фазы и необходимых значений pH полярной фазы для процесса экстракции, ведь высшие карбоновые кислоты весьма сильно экстрагируются в неполярную фазу в молекулярной форме.

Нами исследована ионообменная экстракция гидрофобных кислот с катионным красителем Пиронином G с различными несмешивающимися с водой растворителями, различной природы: кислой – хлороформ, амфотерной – октанол, слабополярной (ароматических – толуол, и алифатических – гептан) [1].

Как видно из таблицы 1, такие стандартные растворители как хлороформ, гептан, толуол, октанол не являются оптимальными для данной экстракционной системы, так как не происходит перенос красителя в органическую фазу или холостой опыт имеет высокие значения оптической плотности в органической фазе.

Таблица 1. Зависимость оптической плотности органической фазы от природы растворителя при фиксированной концентрации Пиронина G ($\lambda = 510$ нм, $l = 1,000$ см, $C = 4,7 \cdot 10^{-4}$ М и $pH = 11,25$)

Растворитель	A (холостого опыта)	A (с кислотой)
Хлороформ	1,96	2,74
Толуол	1,09	1,37
Гептан	0,041	0,061
5% н-октанол-1 в гептане	0,059	2,35

Для данного красителя в качестве растворителя в экстракционной системе был выбран раствор октанола в гептане в различных концентрациях. Нами получены результаты, что наиболее оптимальной концентрацией является 4-6% октанола, так как холостая проба имеет довольно низкую оптическую плотность, а исследуемый раствор – высокую.

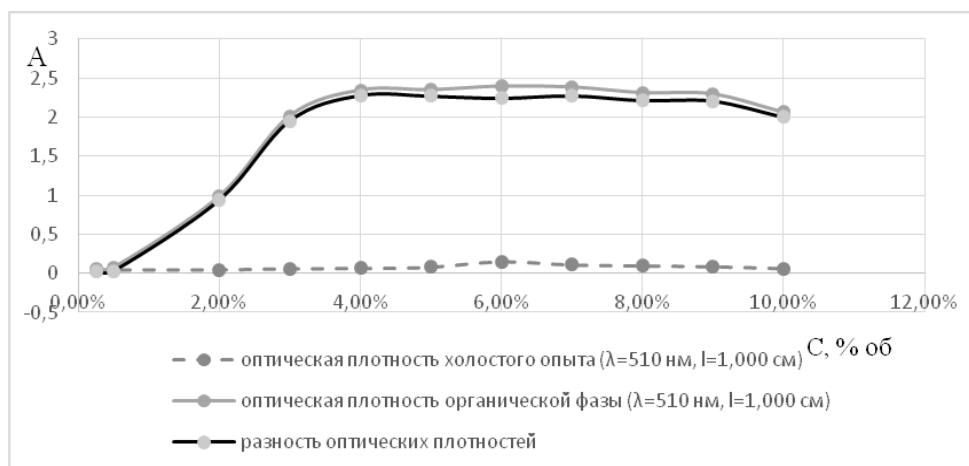


Рис.1 Зависимость оптической плотности органической фазы от количества, введенного в нее н-октанола-1 (% об.) при постоянной концентрации пальмитиновой кислоты ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) и постоянном количестве Пиронина G ($4,7 \cdot 10^{-4}$ М).

Из рисунка 1, видно, что по достижении содержания 4 – 5% об. октанола, разность между холостым опытом и опытом с добавкой кислоты выходит на плато, значение которого соответствует практически полному переводу ассоциата в органическую фазу. Из этих же данных видно, что превышение указанного содержания октанола более 4 – 5% об. невыгодно из-за дальнейшего роста оптической плотности холостого опыта, т.е. 4 – 5% об. октанола является оптимальной концентрацией. В связи с чем в дальнейшем использовалась модельная органическая фаза гептан – октанол с содержанием 5% об. октанола.

Нами была изучена зависимость констант экстракции от значений pH, поэтому оптимальными значениями pH = 10,40 – 12,00. Однако при высоких значениях pH существует множество затрудняющих экстракцию трудно контролируемых эффектов. Нами был использован глициновый буфер с pH=11,25 [2].

Как известно, на многие экстракционно-фотометрические методики определения органических кислот оказывают влияние примеси других анионов. С целью исследования подверженности экстракционно-фотометрической методики определения высших карбоновых кислот с Пиронином G данному влиянию в рамках работы была исследована экстракция некоторых неорганических ионов с Пиронином G. Как видно из таблицы 2, только один из известных гидрофобных неорганических анионов (SCN^-) в водной фазе образует нерастворимое соединение с Пиронином G. Но они практически не встречаются в природных объектах. Как видно из таблицы 2, из распространенных анионов только NO_3^- ион образует осадок, лишь при концентрации более 0,03 М.

Таблица 2. Зависимость оптической плотности органической и водной фаз в отсутствие кислоты при начальной концентрации Пиронина G в водной фазе $9,91 \cdot 10^{-5}$ М от природы мешающего аниона при pH=11,25

Мешающий анион (C=0,05 М)	A_{512}^I Органическая фаза	A_{525}^I Водная фаза	K _{ex}	Примечание
SCN^-	0,052	0,82	0,3	выпал осадок
NO_3^-	0,024	2,92	0,4	выпал осадок
Br^-	0,030	2,90	0,1	—
Cl^-	0,021	2,95	0,2	—
SO_4^{2-}	0,040	2,88	0,2	—
HCO_3^-	0,026	2,92	0,1	—

Таким образом, даже значительные концентрации (~0,25 М для NaCl, ~0,05 М для HCO_3^- , SO_4^{2-} , Br^-) большинства распространенных неорганических анионов практически не изменяют концентрацию Пиронина G в водной фазе, т.е. не будут оказывать влияния на количественные измерения с Пиронином G.

1. Жилко В.В., Климашевич Н.В. Экстракция высших карбоновых кислот с катионным красителем Пиронин Ж в сильнощелочной среде / В.В. Жилко, Н.В. Климашевич // Аналитика РБ-2018: сборник статей шестой республиканской конференции по аналитической химии. – Минск: «Колорград», 2018. – С. 70.

2. Жилко В.В., Климашевич Н.В. Подбор катионных красителей и условий экстракции для фотометрического определения высших карбоновых кислот / В.В. Жилко, Н.В. Климашевич // Актуальные задачи химии: исследования и перспективы: сборник материалов конференции. – Житомир: Изд-во ЖГУ им. И.Франка, 2018. – С. 23.

3. Жилко В.В. Ионные ассоциаты на основе красителей – реагенты для фотометрического определения органических кислот: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.021) / Жилко Вячеслав Владимирович; Белорусский Государственный университет. – Минск, 2009. – 125 с.

МЕТОД ПОЛІМЕРАЗНОЇ ЛАНЦЮГОВОЇ РЕАКЦІЇ: ЛАБОРАТОРНА ДІАГНОСТИКА ВІРУСУ ПАПІЛОМИ ЛЮДИНИ

Заблюцька О.С., Бобкова В.В.

КВНЗ «Житомирський медичний інститут», Житомирської обласної ради,
olgazabl55@gmail.com

Захворювання, викликані вірусом папіломи людини (Human papillomavirus) (ВПЛ), належать до найбільш розповсюджених у світі інфекцій. За статистичними даними ВООЗ означеним вірусом інфіковано близько третини населення планети. Серед ста відомих штамів вірусу лише шість високоонкогенних різновидів здатні вбудовуватися в ДНК людини й викликати патологію.

Зараження ВПЛ може відбутися в побуті та при пологах, під час статевих контактів й переливання крові. Як і решта представників папілома-вірусів, ВПЛ інфікує кератиноцити шкіри або слизової оболонки, провокуючи тим самим відповідні захворювання, зокрема канцерогенез. Інфікування жінок штатами 16 і 18 ВПЛ у більшості випадків спричинює рак шийки матки. Діагностується ВПЛ під час візуального огляду пацієнтів (передбачає виявлення конділом), біопсії, мікроскопічного, імунологічного і цитологічного досліджень новоутворень, клітин уретри, шийки матки, біологічних рідин та ін.

Сучасним високо чутливим методом виявлення і кількісного визначення ДНК ВПЛ високого канцерогенного ризику є метод полімеразної ланцюгової реакції (Polymerase Chain Reaction, PCR) (ПЛР) з гібридизаційно флуоресцентною детекцією. Набір реагентів може виявляти (без визначення генотипу) ДНК ВПЛ двох основних філогенетичних груп А7, А9, які включають наступні 10 типів: 16, 18, 31, 33, 35, 39, 45, 52, 58, 59, а також ДНК ВПЛ 51 (група А5) і 56 (група А6) типів. Принцип методу ПЛР був розроблений Кері Муллісом в 1983 році.

Матеріалом для скринінгу і діагностики ВПЛ аногенітальної ділянки є зішкреби епітелію з ендцервіксу та екзоцервіксу. Забирають виділення в достатній кількості у пробірку з кришкою зі спеціальним транспортним середовищем.

В основу методу ПЛР покладено багатоступеневий циклічний процес реплікації ДНК. Аналіз ПЛР включає в себе декілька послідовних етапів, а саме, денатурацію (розплітання подвійної спіралі і розділення ланцюгів ДНК), відпал праймерів і полімеризацію ланцюгів ДНК, що відбувається при різних температурних режимах [1-4].

Перехід від однієї стадії до іншої досягається за рахунок зміни температури в суміші, що інкубується. Даний метод забезпечує багаторазове збільшення числа копій специфічної ділянки ДНК, що каталізується ферментом ДНК-полімеразою в умовах *in vitro*.

Весь процес відбувається в пробірці в циклічному режимі контрольованого молекулярного копіювання ділянок НК. Усі цикли ампліфікації складаються з трьох етапів, кожний з яких має свій температурний режим та тривалість у часі.

Проведене протягом 2016-2018 рр. обстеження жінок Житомирської області на ВПЛ високого канцерогенного ризику (типів А9, А7, А5-А6) методом ПЛР мало на меті порівняти динаміку захворюваності пацієнток на вірус у цьому регіоні України (табл.1).

Таблиця 1. Статистичні дані обстеження жінок Житомирської області на ВПЛ

Філогенетичні групи ВПЛ	2016 р.	2017 р.	2018 р.
Тип А9	41 (24 %)	21 (19 %)	15 (9 %)
Тип А7	25 (15 %)	5 (4 %)	17 (10 %)
Типи А5-А6	12 (7 %)	6 (5 %)	12 (7 %)
Загальна кількість обстежуваних осіб	171	109	173

Використання методу ПЛР дозволило встановити, що протягом періоду обстеження спостерігалось зменшення частки жінок, інфікованих на ВПЛ типів А9 і А7. Частка інфікованих жінок на ВПЛ типів А5-А6 не змінилася.

Отже, завдяки простоті виконання, високій чутливості метод ПЛР є доцільним і ефективним для діагностики ВПЛ.

1. Молекулярная клиническая диагностика. Методы. Под редакцией С. Херрингтона и Дж. Макги. М.: Мир, – 1999. – 557 с.

2. Molecular Cloning: A Laboratory Manual, Third Edition (3 volume set) Joseph Sambrook, David W. Russel. // Cold Spring Harbor Laboratory Press. Cold Spring Harbor, New York, 2001. – 222 p.

3. VanGuilder H.D., Vrana K.E., Freeman W.M. (2008). «Twenty-five years of quantitative PCR for gene expression analysis». Biotechniques 44: 619–626.

4. Nolan T, Hands RE, Bustin SA (2006). «Quantification of mRNA using realtime RT-PCR.». Nat. Protoc. 1: 1559–1582.

МЕТОД ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ: ВИЗНАЧЕННЯ ВРОДЖЕНИХ ПАТОЛОГІЙ АМІНОКИСЛОТНОГО ОБМІНУ ЛЮДИНИ

Заблоцька О.С., Гуца С.В.

КВНЗ «Житомирський медичний інститут», Житомирської обласної ради,
olgazabl55@gmail.com

Амінокислоти є основними компонентами біологічно активних речовин людини – білків, ферментів та ін. Вони відіграють важливу роль в функціонуванні людського організму. Порушення амінокислотного обміну при вроджених аміноацидопатіях розвивається внаслідок генетично обумовленого дефіциту ферментів та/або транспортних білків, пов'язаних із метаболізмом певних амінокислот. Такі порушення, як правило, успадковуються аутосомно-рецесивно або зчеплено з Х-хромосомою й виявляються у ранньому дитячому віці. До спадкових ензимопатій обміну амінокислот належать фенілкетонурія, лейциноз, тирозинемія, алкаптонурия, гістидинемія, гіперпролінемія, гомоцистинурия та ін.

Для діагностики вроджених патологій амінокислотного обміну в генетичних лабораторіях використовують метод тонкошарової хроматографії (ТШХ). Його перевагою є простота виконання, низька вартість і можливість одночасного аналізу значної кількості проб. ТШХ ґрунтується на різній сорбованості амінокислот тонким шаром сорбенту при рухові по ньому розчинника. Дане дослідження дозволяє комплексно визначити концентрацію в крові та сечі стандартних і непротеїногенних амінокислот, їх похідних та оцінити стан амінокислотного обміну пацієнта [1].

Метою нашої роботи був статистичний аналіз вроджених порушень амінокислотного обміну, проведений у 2016–2018 р.р. шляхом біохімічних генетичних досліджень крові та сечі пацієнтів генетичної лабораторії Житомирського обласного перинатального центру з використанням методу ТШХ. Дослідження здійснювали на пластинах «Силуфол» (сорбент сілікагель СТХ-1А, зернистість 5-17 мкм, товщина шару 110 мкм, розмір пластинки 100x100 мм). На центральну фінішну лінію пластинок наносили контрольні розчини 10 мкл. Приготовлені пластинки прогрівали 5 хв. при температурі 70° С. На фінішну лінію пластинки «Силуфол» наносили виділений елюат із досліджуваної капілярної крові (30 мкл) або добову сечу (10 мкл). Пластинки з нанесеними зразками ставили в хроматографічні камери на 1,5-2 год. для розгонки до стоп-лінії (8 см), потім виймали і висувували.

Елюент і досліджувана суміш просувалися по шару сорбенту під дією капілярних і гравітаційних сил. У результаті сорбційних процесів і відповідно до коефіцієнтів розподілення, компоненти досліджуваних систем розподілялися на пластинці окремими

зонами. За характером цих зон визначали вроджені порушення амінокислотного обміну пацієнтів (рис. 1).

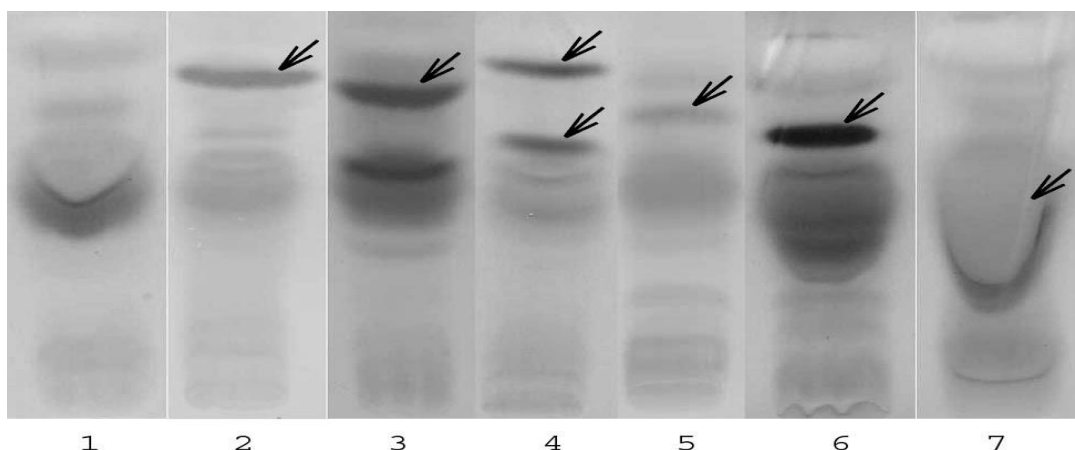


Рис. 1. Хроматограми зразків сечі, на яких виявлено порушення амінокислотного обміну

- 1 – зразок сечі здорової дитини;
- 2 – підвищена кількість фенілаланіну;
- 3 - підвищена кількість метіоніну;
- 4 - підвищена кількість лейцину і валіну;
- 5 - підвищена кількість тирозину;
- 6 - підвищена кількість глутаміну;
- 7 – глутамінової кислоти.

Результати статистичного аналізу проведених досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати дослідження патологій амінокислотного обміну

Рік	Дослідження амінокислот					
	Крові			Сечі		
	загальна кількість пацієнтів	кількість патологій	відсоток патологій (%)	загальна кількість пацієнтів	кількість патологій	відсоток патологій (%)
2016	575	61	10,6	575	150	26,1
2017	413	31	7,5	341	95	27,9
2018	447	25	5,6	357	99	27,7

Як видно з табл. 1, частка виявлених патологій амінокислотного обміну у крові пацієнтів генетичної лабораторії Житомирського обласного перинатального центру значно знизилася протягом 2016-2018 р.р., а в сечі – варіювала у межах 1-2 %. Таким чином, метод ТШХ є сучасним точним методом визначення спадкових порушень амінокислотного обміну людини.

1. Заблоцька О. С., Заблоцька І. М. Аналітична хімія: навчальний посібник для студентів спеціальності 224 «Технології медичної діагностики та лікування», освітнього ступеня «бакалавр». Житомир: Вид-во ЖНАЕУ, 2016. – 195 с.

РАЗРАБОТКА УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИМОРАЗОЛА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Карпенко К. И., Шовковая З. В., Клименко Л. Ю.

Національний фармацевтичний університет, lina_klimenko@nuph.edu.ua

Производные 5-нитроимидазола представляют собой группу антипротозойных лекарственных средств, широко используемых для лечения инфекционных заболеваний, вызываемых трихомонадами, лямблиями, лейшманиями, амебами и пр., а также в комплексной терапии язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, связанной с *Helicobacter pylori* [1, 2]. На современном фармацевтическом рынке данная группа препаратов представлена лекарственными формами таких действующих веществ, как ипронидазол, диметридазол, ронидазол, метронидазол, флунидазол, секнидазол, ниморазол, тинидазол, карнидазол, тернидазол, орнидазол [2 – 4]. В Украине зарегистрированы торговые наименования только для метронидазола, секнидазола, тинидазола, орнидазола и ниморазола [5].

Метод абсорбционной спектрофотометрии в УФ-области спектра широко используется в анализе лекарственных препаратов. Химическая структура ниморазола (рис. 1) позволяет использовать для его определения прямую УФ-спектрофотометрию, поэтому целью нашей работы является разработка УФ-спектрофотометрической методики количественного определения ниморазола.

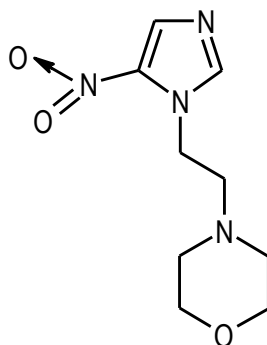


Рис. 1. Химическая структура ниморазола

Нами был получен УФ-спектр ниморазола в 0,1 М растворе натрия гидроксида (рис. 2, максимум поглощения вещества наблюдается при 319 нм) и рассчитано значение удельного показателя поглощения в диапазоне концентраций 5 – 35 мкг/мл.

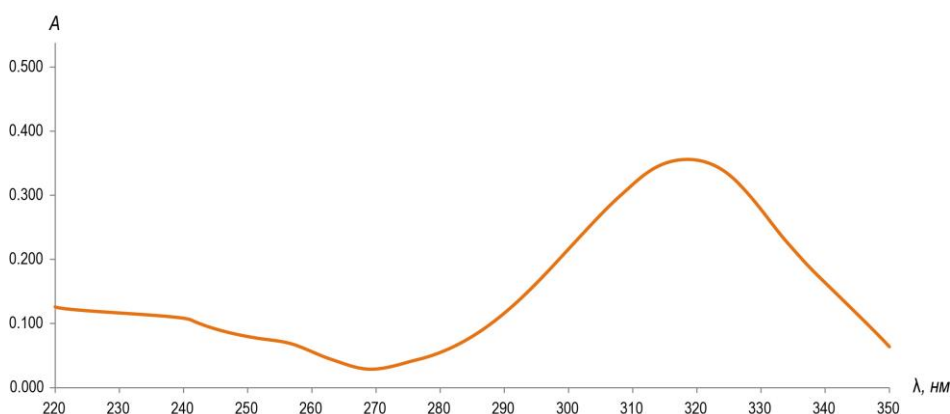


Рис. 2. УФ-спектр ниморазола ($l = 10$ мм; концентрация 10 мкг/мл) в 0,1 М растворе натрия гидроксида, $\lambda_{\max} = 319$ нм ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 312$)

С использованием полученных данных относительно максимума поглощения ниморозола в УФ-области спектра разработана методика его количественного определения с применением соответствующего растворителя.

Проведена валидация разработанной методики по таким параметрам, как стабильность, линейность, правильность и прецизионность в вариантах метода калибровочного графика и метода стандарта для трех диапазонов применения – 5 – 25 мкг/мл, 5 – 30 мкг/мл и 5 – 35 мкг/мл.

Методика характеризуется удовлетворительными показателями линейности, правильности и прецизионности как в варианте метода калибровочного графика, так и в варианте метода стандарта для всех вариантов диапазона применения методики.

1. Nitroimidazoles: Chemistry, Pharmacology, and Clinical Application / ed. by A. Breccia, B. Cavalleri, G. E. Adams. – New York: Plenum Press, 1982. – 214 p.

2. Brook I. Spectrum and treatment of anaerobic infections // J. Infect. Chemother. – 2016. – Vol. 22, Issue 1. – P. 1 – 13.

3. Hernández Mesa M. Metodologías avanzadas para la determinación de 5-nitroimidazoles en muestras alimentarias, ambientales y clínicas. – Ph.D. Thesis. – Universidad de Granada, 2016. – 450 p.

4. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the nitroimidazole antimicrobials / K. C. Lamp, C. D. Freeman, N. E. Klutman, M. K. Lacy // Clin. Pharmacokinet. – 1999. – Vol. 36, Issue 5. – P. 353 – 373.

5. Державний реєстр лікарських засобів України [http://www.drlz.kiev.ua].

ОЧИЩЕННЯ МІКРОБНОЇ СИСТЕМИ В ЧАСІ ПІСЛЯ ЇЇ ОБРОБКИ АРГОНОМ І КАВІТАЦІЄЮ

Коваль І.З.

Національний університет «Львівська політехніка», irynazk@gmail.com

В попередніх експериментальних дослідженнях вивчено зміну кількості бактеріальних клітин при доступі повітря після впливу кавітації впродовж 28 діб. Спостерігали нагромадження числа мікроорганізмів (ЧМ) тривалістю 6 діб та подальшим відмиранням бактеріальних клітин, про що засвідчили мікрофотографії зразків досліджуваної води, забарвлених метиленовим синім [1]. Паралельні дослідження здійснено при зберіганні обробленої водної систем за умов доступу повітря, але після попередньої Аг/УЗ-дії. Після озвучування водного середовища кінцевий вміст бацилярних клітин ($ЧМ_{кін}$) становив $4,2 \cdot 10^5$ КУО/см³, що слугувало початковим ЧМ при тривалому зберіганні обробленої мікробної води.

За умов попередньої Аг/УЗ-дії, на противагу впливу О₂/УЗ, нагромадження мікробних клітин не спостерігали і вода через 9 діб відповідала нормативним вимогам питної ($ЧМ_{кін} = 10$ КУО/см³) (Таблиця).

Таблиця. Залежності зміни ЧМ (бактерії Bacillus) після попередньої Аг/УЗ-дії від тривалості зберігання обробленої водної систем за умов доступу повітря при Т=303±1К.

Тривалість витримування, доба	Зміна ЧМ, КУО/см ³
0	420000
1	170000
2	37000
6	7000
7	900
9	10

Ефективність очищення води від мікробів $> 90\%$ за умов попередньої дії $\text{Ag}/\text{УЗ}$ досягнуто вже на 2 добу (91,19%), тоді як при попередній дії $\text{O}_2/\text{УЗ}$ – лише на 22-ту (90%), тобто в першому випадку тривалість процесу в 11 раз менша. При попередній $\text{Ag}/\text{УЗ}$ -дії ЧМ зменшилось на 99,99% через 9 діб, а при $\text{O}_2/\text{УЗ}$ (II стадія) – лише на 95,45% через 28 діб.

Таким чином, виявлено вищу ефективність попередньої дії $\text{Ag}/\text{УЗ}$, на відміну від попередній дії $\text{O}_2/\text{УЗ}$ в процесах очищення води від бактерій при тривалому її зберіганні.

1. Коваль І.З. Зміна кількості бациллярних клітин при доступі повітря після впливу кавітації. – Україна, Житомир. – С. 33.

ВИВЧЕННЯ СОРБЦІЇ ДЕЯКИХ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ КРЕМНЕЗЕМНИМИ КОМПОЗИТАМИ

Кондратенко О.У., Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, panova_o_yu@ukr.net

Піридин та його похідні є загальновідомими лігандами, що утворюють міцні комплекси з йонами більшості перехідних металів. Відомо, що процеси комплексоутворення характерні і для полімерів за участю піридину та його похідних. Відомо, що модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів піридинвмісними полімерами дозволяє отримати нові композитні матеріали, які можна використовувати у якості ефективних комплексотвірних сорбентів щодо катіонів металів за рахунок їх комплексоутворення з атомами нітрогену піридину іммобілізованого полімеру. Одним з перспективних шляхів створення таких орґано-мінеральних композитних матеріалів з цікавими та цінними сорбційними властивостями є *in situ* іммобілізація полімеру на поверхні поруватого неорґанічного носія, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорґанічного носія.

Попередні дослідження [1] показали, що композит на основі силікагелю з *in situ* іммобілізованим на його поверхні полімером стиролу з 4-вінілпіридином володіє високими адсорбційними властивостями щодо іонів токсичних металів, зокрема купруму(II), плумбуму(II) та феруму(III).

Метою роботи є вивчення вплив умов синтезу композитів на сорбційну ємність, зокрема співвідношення компонентів синтезу 4-вінілпіридину та стиролу. Ми дослідили вплив співвідношення реагентів синтезу на кількість закріпленого на поверхні полімеру і адсорбційні властивості одержаних адсорбентів. З цією метою було проведено ряд аналогічних синтезів, в яких змінювали співвідношення вихідних речовин. У роботі синтезовано адсорбенти з різним співвідношенням реагентів синтезу кополімеру стиролу та 4-вінілпіридину ($\text{St}:\text{Vp}$), закріпленого на поверхні кремнезему, зокрема

зразок 1: співвідношення стирол:4-вінілпіридин – 1:2

зразок 2: співвідношення стирол:4-вінілпіридин – 1:3

зразок 3: співвідношення стирол:4-вінілпіридин – 1:4

зразок 4: співвідношення стирол:4-вінілпіридин – 1:6

Дослідження адсорбційної здатності синтезованих композитів з різним співвідношенням вихідних речовин щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$ включали:

- визначення оптимального діапазону рН середовища адсорбції;
- встановлення необхідного часу контакту фаз для досягнення адсорбційної рівноваги у статичному режимі;
- побудову ізотерм сорбції відповідних металоіонів на поверхні синтезованих композитів;
- встановлення їх адсорбційної ємності щодо перерахованих іонів металів і порівняння з такою для вихідного силікагелю.

Результати дослідження адсорбційної здатності синтезованих композитів показали, що оптимальним середовищем для адсорбції є нейтральне. Було встановлено, що необхідний

час контакту фаз для досягнення адсорбційної рівноваги у статичному режимі становить 24 години. Визначено, що у порівнянні з вихідним силікагелем синтезовані композити мають вищу сорбційну ємність. Серед досліджених матеріалів найвищу адсорбційну ємність щодо катіонів Fe (III) та Cu (II) показав зразок із співвідношенням стирол:4-вінілпіридин – 1:4, щодо катіонів Pb (II) найвища адсорбційна ємність у зразка 2.

1. Yanovska E. S., Vretik L., Nikolaeva O., Polonska Y., Sternik D., Kichkiruk O. Y. Synthesis and Adsorption Properties of 4-Vinylpyridine and Styrene Copolymer *In Situ* Immobilized on Silica Surface // *Nanoscale Research Letters*. — 2017. — 12:217.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОКСУ З ДОМІШКОЮ СЛАБКОСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ ПЕВНОЇ ГУСТИНИ

Кушнарєва Т.О., Сорокін Є.Л.

Національна металургійна академія України, м. Дніпро, Україна

Металургійна промисловість України залежить від коксохімічного підприємства, тобто від якості коксу. В свою чергу якість коксу залежить від складу вугільної шихти для коксування. У зв'язку з втратою території України, на якій знаходиться значна частина запасів вугілля для коксування, та збільшення кількості постачання імпортного вугілля постає питання, що до розширенню сировинної бази коксування [1, 2].

До найбільш перспективних методів розширення сировинної бази коксування можна віднести метод, з використанням слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування.

Провівши дослідження, що до вивчення властивостей слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ, а саме розділивши вугілля на фракції різних за густиною ($<1,25$; $1,25 - 1,26$; $1,26 - 1,27$; $1,27 - 1,28$; $1,28 - 1,3$; $>1,30$ г/см³) [3], а також дослідивши технічні характеристики вугільних фракцій [4] було встановлено, що можливо покращити властивості окремих фракцій. В результаті чого, було виділено фракцію з густиною $1,25 - 1,30$ г/см³, яка володіє більш якісними властивостями.

Таким чином, в роботі ставилася задача отримати кокс з вугільної шихти до складу якої входить фракція слабкоспікливого вугілля, та дослідити його на якісні показники, що задовольняють якісні показники необхідні для доменного виробництва. Дослідження проводили в умовах ПрАТ «Дніпровський КХЗ» на збільшеній лабораторній установці.

Для порівняння впливу фракцій слабкоспікливого вугілля на вугільну шихту для коксування, використовували незмінне збагачене вугілля марки ДГ, спираючись на те що слабо спікливе вугілля погіршує якість коксу. Таким чином, для дослідження використовували шихту середньозмінну ПрАТ «Дніпровський КХЗ», до якої додавали збагачене слабкоспікливе вугілля, а також фракцію слабкоспікливого вугілля ($1,25 - 1,30$ г/см³). Отже, використовувалися:

- шихта № 1. Шихта середньозмінна;
- шихта № 2. Шихта середньозмінна з додаванням 10% фракції слабкоспікливого вугілля;
- шихта № 3. Шихта середньозмінна з додаванням 10% збагаченого слабкоспікливого вугілля.

Після отримання лабораторного коксу було проведено дослідження для отримання показників:

- міцність коксу після реакції CRI;
- реакційної здатності CSR.

З отриманих даних, які представлені на диграмі, видно, що якість коксу, до складу якого входить збагачене незмінне слабкоспікливе вугілля призводить до погіршення показників якісних властивостей для доменного коксу. А саме, додавання до шихти збагаченого слабкоспікливого вугілля марки ДГ призводить до зростання реакційної

здатності (CSR) більш ніж на 8 %, а міцність коксу після реакції (CRI) зменшується на 6 %. В свою чергу додавання до шихти фракції слабкоспівливого вугілля з густиною 1,25 – 1,30 г/см³ практично не впливає на якісні показники доменного коксу та знаходиться в межах похибки експерименту. Ці дані доводять попередні твердження стосовно цінності фракцій слабкоспівливого вугілля марки ДГ (1,25 – 1,30 г/см³) [3, 4].

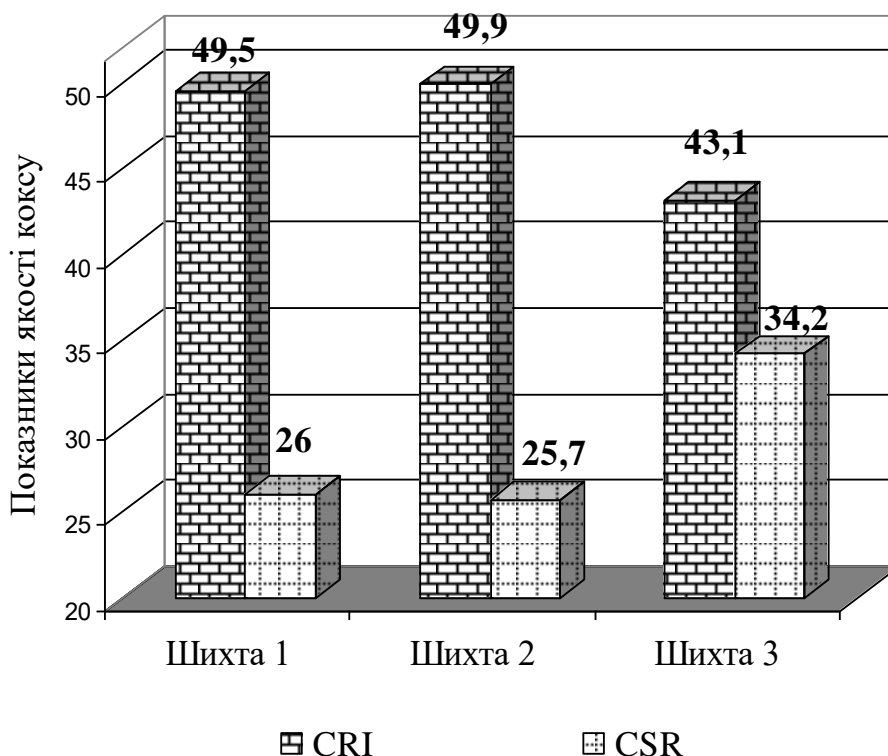


Рис. Зміни показників якості коксу з модельних шихт

Отже, проведені лабораторні коксування на ПрАТ «Дніпровському КХЗ» доводять, що додавання фракції слабкоспівливого вугілля марки ДГ в кількості 10 % істотно не впливає на технологічні параметри доменного коксу, що дозволяє розширити сировинну базу коксування.

1. Рудыка В.И. Мировые рынки стали, угля и кокса, достижения в исследованиях, технологии и эксплуатации коксового производства (Аналитический обзор материалов саммита «Европейский кокс 2015») / В.И. Рудыка, В.П. Малина // Кокс и химия. – 2015. – № 7. – С. 15 – 24.

2. Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздик, Ю.С. Кафтан // Углекислотный журнал. – 2015. – № 3 – 4. – С. 8 – 13.

3. Кабак Т.А. Изучение свойств слабоспекающегося угля марки ДГ / Т.А. Кабак // Теория и практика металлургии. – 2013. – №3 – 4. – С.15 – 17.

4. Kushnareva T.A. Clinkering Properties of Individual Fractions of Enriched Poorly Clinkering Coal / T.A. Kushnareva, E.L. Sorokin // Coke and Chemistry, 2018, Vol. 61, No. 2 , pp. 38 – 41.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ПИТНОГО МОЛОКА

Литвин. Т. В., Юрченко О.М.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

litvintamara1@gmail.com

Молоко - рідина складного хімічного складу, яка виробляється молочною залозою в період лактації - із часу отелення корови до запуску. Молоко повноцінний і незамінний продукт живлення новонароджених. До складу молока входять понад 200 необхідних для людини поживних речовин, які знаходяться у оптимальному співвідношенні. Молочні продукти займають велику питому вагу в харчуванні населення і відносяться до числа найбільш поширених продуктів попиту.

До складу молока входять білки, жир, цукор, мінеральні і жироподібні речовини (фосфатиди - лецитин і кефалін, стерини і інші). Склад молока змінюється і залежить від певних чинників - породи, віку тварини, стадії лактації, годівлі і утримання, техніки доїння, стану тварини, індивідуальних особливостей і інших. Від хімічного складу молока залежить його якість, сорт і ціна. Відповідно до Державного стандарту (ДСТУ 3662-97), молоко, яке реалізують державі, поділяють на такі сорти: вищий, перший і другий.

Останнім часом все більшої актуальності набуває тема якості продуктів харчування, а саме їх безпека. На даний час існує досить велика кількість виробників молочної продукції, асортимент молочних виробів постійно зростає. Проте їх якість не завжди є задовільною. Часто вони не відповідають ряду показників, що ставляться до молочних виробів того чи іншого виду, зокрема щодо вмісту жиру, крохмалю, кислотності, органолептичних та мікробіологічних показників та ін.

Метою нашої роботи є оцінка якості за органолептичними та деякими фізико-хімічними показниками складу молока, виробленого різними виробниками, в тому числі і сільського коров'ячого молока взятого на аналіз у приватного виробника.

Досліджували бактеріальну забрудненість, вміст жиру, наявності крохмалю і гідроген карбонату, наявність формальдегіду. Дослідження проводили в лабораторії кафедри аналітичної хімії та екотехнологій. Критерії оцінки наводимо нижче.

Органолептична оцінка. Визначали колір, запах, смак, зовнішній вигляд, консистенцію молока і встановлюють наявність тих або інших вад.

Визначення сортності молока. Відповідно до Державного стандарту (ДСТУ 3662-97), молоко, яке реалізують державі, поділяють на такі сорти: вищий, перший і другий. Кислотність молока визначають у градусах Тернера (T°) титруванням 0,1 н. NaOH розчином луги 100 мл молока, розбавленого вдвоє дистильованою водою, у присутності індикатора фенолфталеїну. 1 мл луку, що йде на титрування, відповідає 1° Тернера. Свіжовидосне молоко має кислотність 16-18 $^{\circ}$ T, а молоко, яке скипається при кип'ятінні, -22 $^{\circ}$ T і більше. Для виконання аналізу наливаємо 10 мл молока у прозорий стаканчик, додаємо 20 мл дистильованої води і 5 крапель 1% спиртового розчину фенолфталеїну, перемішуємо і титруємо (додаємо по краплях) постійно перемішуючи, 0,1 н NaOH до рожевого кольору, який не зникає протягом 3 хвилин. Кількість луку, яка пішла на титрування множимо на 10 для перерахунку на 100 мл молока. Наприклад: на титрування пішло 1,8 мл 0,1 н NaOH. $1,8 \times 10 = 18$ градусів Тернера Молоко має кислотність 18 $^{\circ}$ Тернера, воно свіже і відповідає першому сорту. Молоко 1 сорту має кислотність 16-18 $^{\circ}$ T, другого - 18-20 $^{\circ}$ T. Несортове - вище 20 $^{\circ}$ T. Кислотність молочних продуктів визначається аналогічним методом. Кислотність вершків 25% жирності має 24 $^{\circ}$ T, 50% жирності - 36 $^{\circ}$ T.

Визначення наявності крохмалю і гідрогенкарбонату. До 2-3 мл молока додають 0,2 % спиртовий (96 %) розчин розолової кислоти. Якщо з'являється рожеве забарвлення, то це свідчить про наявність гідрогенкарбонату (метод Гілдера). Наявність крохмалю у молоці виявляють за допомогою розчину Люголя (2—3 краплі). Для визначення кислотності виконують пробне кип'ятіння. Якщо молоко має кислотність понад 26 $^{\circ}$ T, то воно зсідається.

Бактеріальну забрудненість молока оцінюють кількома методами. За редуктажною пробою із метиленовим синім визначають швидкість знебарвлення 1 мл робочого розчину в 20 мл молока при температурі 38 - 40°C. У високоякісному молоці барвник не знебарвлюється більше 3,5 год, що відповідає наявності в ньому менше 300 тис. бактерій. За сучасним Євростандартом у молоці допускається не більше 50 тис. бактерій у 1 мл, а за діючим в Україні Держстандартом допускається 100 тис. бактерій у 1 мл молока.

До вищого сорту відносять молоко, яке має кислотність 16-18° Т, першу групу чистоти, швидкість знебарвлення метиленової синьки понад 3,5 години і містить не більше 100 тис./мл бактерій і не більше 200 тис./см³ соматичних клітин.

До першого сорту допускаються ті ж показники, що й для вищого, за кислотністю і ступенем чистоти, але вищий вміст бактерій (до 300 тис/см³) і соматичних клітин (до 1000 тис/см³).

До другого сорту відносять молоко із кислотністю 18-20°Т, другою групою чистоти, швидкістю знебарвлення синьки до 2,5 години і вмістом до 4 млн/см³ бактерій та понад 1000 тис/см³ соматичних клітин. Ціни за реалізацію молока залежать від його сортності.

Виявлення фальсифікації молока на наявність формальдегіду

Формальдегід (мурашиний альдегід, Е240) є легкорозчинним газом з різким запахом, що сильно подразнює слизові оболонки дихальних шляхів. Формалін – водний розчин формальдегіду із вмістом останнього 35-40%. Формальдегід є повільним дезинфікуючим засобом. Здатний реагувати з аміногрупами білків.

В Україні використання формальдегіду заборонене. Формальдегід додають з метою консервування проб молока. Законсервоване молоко непридатне до вживання та перероблення на продукти харчування.

У пробірку піпеткою відміряють 2 мл суміші кислот (до 100 см³ сірчаної кислоти додають одну краплину азотної кислоти). Потім обережно по стінці пробірки, запобігаючи змішуванню рідин, додають 2 мл досліджуваного молока.

За наявності у молоці формальдегіду на межі рідин, які торкаються, утворюється кільце фіолетового або темно-синього кольору. За відсутності формальдегіду кільце має жовт забарвлення.

Досліджували молоко ТМ «Угринів» 1,5%, «Галичанське» 2,5%, «Молокія» 2,5%, та молоко, придбане на ринку. Методом фільтрування, а потім висушування фільтра було встановлено, що молоко всіх зразків належить до 1 групи чистоти, тобто не забруднене. При визначенні наявності крохмалю в молоці був використаний метод додавання до досліджуваного молока розчину Люголя. За результатами дослідження наявності крохмалю в жодному зразку не виявлено.

Використовуючи метод титрування, ми визначили кислотність молока всіх зразків. За показниками молоко має різну кислотність, але всі зразки не перевищують допустиме значення свіжості молока. При виявленні наявності білків у молоці були використані ксантопротеїнова і біуретова реакції. У досліджуваних зразках під дією концентрованої азотної кислоти утворився осад жовтого кольору, при додаванні аміаку забарвлення посилилося, але не рівномірно у всіх зразках. За інтенсивністю забарвлення утвореного при проведенні якісних реакцій на білок, ми довели, що білки присутні в молоці. Найбільш яскраве забарвлення набуло домашнє молоко.

Виходячи з вищевикладеного, ми довели, що дійсно за оцінкою органолептичних та фізико-хімічних показників можна дізнатися якість виробленого продукту. У роботі ми визначили, що всі зразки відповідають ДСТУ та ТУУ за рядом досліджуваних показників.

1. Смоляр В.І. Харчова експертиза. - К.: Здоров'я, 2004.— 456с.
2. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. — М., 1989.
3. Гигиена питания / Под ред. К.С. Петровского. — М: Медицина, 1971.
4. Санитарно-гигиенические методы исследования пищевых продуктов и воды / Под ред. Г.С. Яцулы. — К.: Здоров'я, 1991.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК ОСНОВНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА РІЗНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ

Луганська О.В., Губенко А.А.

Запорізький національний університет,
a.gubenko178@gmail.com

Створення систем екологічного моніторингу є дуже важливим завданням сучасної науки, оскільки навколишнє середовище на даний час є дуже забрудненим. В міських умовах техногенне забруднення навколишнього середовища, яке постійно зростає, тягне за собою погіршення екологічної обстановки середовища проживання. Найбільш характерними забруднювачами промислових підприємств є пил, оксиди азоту, діоксид сірки, завислі речовини, фториди [1]. Висока концентрація забруднюючих речовин в атмосфері та літосфері, як правило, виявляється в районах, близьких до забруднення, але іноді вони під впливом вітру та води переміщуються на 100 і 1000 км, впливаючи на біосферу та світову природу в цілому [2]. Серед токсичних забруднювачів важливе місце займають важкі метали (ВМ).

Основними забруднювачами є ВМ, оскільки вони здатні поглинатися рослинами та ґрунтом. Потрапляють вони в навколишнє середовище і через стічні води. Але найбільшу небезпеку становить накопичення ВМ в плодах рослин, зокрема, тих, які обробляють сполуками Купруму для захисту від шкідників.

Дуже часто в сільському господарстві плодові рослини обробляють купрум (II) сульфатом та іншими пестицидами, в яких міститься Купрум, тому токсичні пестициди поглинаються коренями рослини та накопичуються в листях та інших органах рослини [3]. Препарати, що містять Купрум, при використанні потрапляють у ґрунт, а звідти вже переходять у рослину [4]. Кількість обробок такими препаратами за сезон може сягати 14–18. Тому актуальним завданням є проаналізувати такі плоди рослин, які можуть накопичувати Купрум, – виноград та яблука.

Саме через обробку пестицидами вміст Купруму в плодових культурах може перевищувати ГДК, а це шкодить навколишньому середовищу, життю і здоров'ю людини. Тому визначення Купруму в рослинному матеріалі є дуже важливим еколого-аналітичним завданням [5].

Для виявлення Купруму в рослинному матеріалі доцільно використовувати кількісні методи аналізу. Кількісне визначення речовини будь-якими хімічними методами складається з трьох етапів [6], а саме:

- 1) відмірювання певної кількості речовини для аналізу
- 2) проведення хімічної реакції, в результаті якої визначуваний компонент перетворюється на сполуку з певними хімічними та фізичними властивостями
- 3) безпосереднє вимірювання показника якоїсь фізичної властивості, за значенням якого можна зробити висновок про кількість компонента, який визначають.

Для визначення Купруму використовують колориметричний, атомно-абсорбційний, атомно-емісійний, полярографічний та потенціометричний методи аналізу [7].

Хоча дані методи широко застосовуються і мають певні переваги, вони мають і недоліки, яких немає в потенціометричному методі аналізу. Потенціометрія дозволяє широко застосовувати іоноселективні електроди (ІСЕ) для дослідження об'єктів навколишнього середовища. Незважаючи на величезну кількість існуючих електродів, розробка нових електродів, які були б більш ефективними, стабільними, чутливими, надійними і довговічними, є актуальним завданням і на сьогоднішній день. Оскільки на даний час немає методики для аналізу вмісту Купруму в рослинному матеріалі за допомогою ІСЕ, для розробки такої методики необхідним є визначення вмісту Купруму іншими методами аналізу, серед яких найкраще використовувати атомно-абсорбційний та колориметричний методи аналізу.

Якщо порівнювати атомно-абсорбційний і потенціометричний види аналізу, то обидва мають наступні переваги: простота аналізу, вони є селективними, для обох необхідний невеликий об'єм проби [8]. Але великим недоліком є вартість обладнання – ІСЕ є більш пріоритетними в цьому питанні, на відміну від атомно-абсорбційного аналізу. Крім того, ІСЕ володіють високою механічною міцністю, що дозволяє проводити вимірювання в проточних системах. До того ж вони дуже чутливі – можуть виявляти іони ВМ навіть у невеликих кількостях.

Пріоритетними напрямками при виборі методу є швидкість, висока точність, дешевизна і простота апаратного оформлення необхідних вимірювань. На даний час найефективнішим є потенціометричний метод, але на даний час немає методики для аналізу вмісту Купруму в рослинному матеріалі за допомогою ІСЕ. Тому актуальним питанням залишається розробка такої методики для подальшого дослідження іонів ВМ в плодівих рослинах за допомогою ІСЕ.

1. Нигматянова С.Э. Содержание тяжелых металлов в плодах яблони городских насаждений. Плодоводство и ягодоводство России. 2014. Т. 40. № 1. С. 225-228.

2. Research into ecological conditions of Kakheti region pastures in Georgia on the basis of animal hair analysis / T.R.Chelidze et al. *Kimya problemləri*. 2017. № 1. P. 77-79.

3. Ярошенко О.В. Исследование содержания меди и цинка в почве и растениях яблони в садах интенсивного типа. Плодоводство и виноградарство Юга России. 2017 г. № 43 (01). С. 137-144.

4. Chojnacka K., Saeid A., Michalak I., Mikulewicz M. Effects of local industry on heavy metals in human hair. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2012. Vol. 34. P. 1563-1570.

5. Шевченко А.А., Дорошенко Т.Ф. Содержание тяжелых металлов в плодах яблони в городских условиях. Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2016. № 4 (120). С. 47-50.

6. Попов О.О., Яцишин А.В., Артемчук В.О. Кількісний аналіз стану довкілля на техногенно забруднених територіях. *Моделювання та інформаційні технології*. 2014. Вип. 73. С. 3-16.

7. Жиякова Т.А., Дерновая Е.В., Ольховой Ю.Л., Гусева И.П. Применение атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных методов в анализе основных элементов минерального состава винопродукции. Магарач. Виноградарство и виноделие. 2017. № 3. С. 41-43.

8. Бикбаева Л.А., Дехтярь Т.Ф. Потенциометрический метод анализа. Сборник статей Международной научно-практической конференции 15 января 2017 г. «Проблемы внедрения результатов инновационных разработок». Ч. 3. Екатеринбург. Аэтерна. 2017. С. 17-18.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ У ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ ОПТИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Луганська О.В., Мелещенко В.О.

Запорізький національний університет,

vovchik357@gmail.com

Об'єкт дослідження – водопровідна, стічна і поверхнева вода.

Предмет дослідження – вміст Купруму у воді.

Метою роботи було провести аналіз досліджуваних проб води атомно-абсорбційним методом та підтвердити отримані дані колориметричним методом аналізу.

Актуальність роботи полягає в тому, що Купрум потрапляє в водні джерела в результаті природного процесу розчинення мінералів; з промислових стічних вод при переробці купрум сульфату; при корозії мідних сплавів водопровідних труб. Купрум може

міститися в значних концентраціях, шкідливих для організму [1], в стічних водах гірничорудної промисловості, виробництва боєприпасів і більшості гальванічних і обробних виробництв або галузей промисловості. Тому контроль якості води на вміст іонів Купруму має важливе значення.

Прилади, які використовувались під час проведення аналізу: ваги, ваги аналітичні 2-го класу точності ВЛР-200, електропіч, колориметр фотоелектричний лабораторний КФК-3-01, прилад для полум'яної атомної абсорбції «Hitachi 180/8». [2]

Було проведено пробопідготовку проб поверхневих вод відібраних у семи різних місцях, стічної та водопровідної води. Пробопідготовка складається з фільтрування, консервування та упарювання.

Фільтрування проведено через фільтр паперовий знезолений «синя стрічка» повільної фільтрації. Консервування для подальшого аналізу фотоколориметричним методом забезпечено додаванням хлоридної кислоти. При аналізі атомно-абсорбційним методом додано нітратну кислоту. Після чого універсальним індикатором перевірено рівень рН, який має бути нижче 2. [2]

Атомно-абсорбційну спектроскопію проведено на приладі «Hitachi 180/8», полум'яним методом. В якості окисника використано повітря, а в якості палива ацетилен, джерелом випромінювання слугувала лампа з порожнистим катодом виготовленим із міді. Аналіз проведено при довжині хвилі у 324,7 нм.

Для побудування калібрувального графіку було приготовано стандартні розчини. Спочатку приготовано основний стандартний розчин купрум(II) сульфату, для чого точну наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 3,929г розчинено у воді з додаванням 1 мл H_2SO_4 і доведено до об'єму 1000 мл у мірній колбі. Стандартні розчини приготовано послідовним розбавленням основного стандартного розчину до необхідної концентрації.

Фотоколориметрію проведено на приладі «КФК-3-01». Кювети з товщиною поглинаючого шару 1 см. Аналіз проведено при довжині хвилі у 430 нм. Метод заснований на взаємодії іонів двовалентного купруму з натрій диетилдитіокарбаматом у аміачному розчині з утворенням купрум(II) диетилдитіокарбамату, забарвленого у жовтокоричневий колір. В розбавлених розчинах купрум(II) диетилдитіокарбамат утворює колоїдні розчини, для збільшення стійкості яких додають розчин крохмалю. Для усунення заважаючого впливу іонів феруму, кальцію і магнію додають розчин сегнетової солі.

З отриманих даних видно, що концентрація іонів Купруму у пробах поверхневої води однакова у межах похибки та не перевищує $3,55 \pm 0,36$ мкг/л, у водопровідній воді $3,52 \pm 0,48$ мкг/л, а у стічній воді $76,18 \pm 2,27$ мкг/л та $78,90 \pm 6,08$ мкг/л знайдена фотоколориметричним та атомно-абсорбційним методом відповідно, що підтверджує достовірність отриманих даних, які менше ГДК Купруму (1,0 мг/л).

1. Poklonov V. A. Influence of Copper and Nickel on Macrophytes in the Conditions of Experimental Microcosms at Low Water Temperature. Newsletter SVFU. 2016. № 3. С. 17-24.

2. ДСТУ 54276-2010 Вода. Методи визначення Купруму [Введено в дію 01.07.2012]. Стандартиформ, 2010. 20 с.

СТАН ІОНІВ ВОЛЬФРАМУ(VI) У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ «ТРИСОЛЬ» ІЗ РІЗНИМ ЗНАЧЕННЯМ pH

Олексій Ю.А., Фіткаленко Г.В., Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Навчально-науковий інститут хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, Вінниця, oleksii.i@donnu.edu.ua

Методом pH–потенціометричного титрування та математичного моделювання (метод Ньютона (quasi-Newton), програма CLINP 2.1 [1]) проведено аналіз взаємодії у системі HCl – фізіологічний розчин «Трисоль» та дослідження стану індивідуальних ізополівольфрамат-аніонів (ІПА) у системі Na_2WO_4 – HCl – фізіологічний розчин «Трисоль» за вихідної концентрації $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,001, 0,005$ та $0,01$ моль/л та різного значення pH за $T = 25^\circ\text{C}$.

Для проведення математичного моделювання було використано експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(V(\text{HCl}))$ для титрування 50,0 мл розчину «Трисоль» розчином хлоридної кислоти з концентраціями $C(\text{HCl}) = 0,05$ моль/л та $C(\text{HCl}) = 0,20$ моль/л (рис. 1).

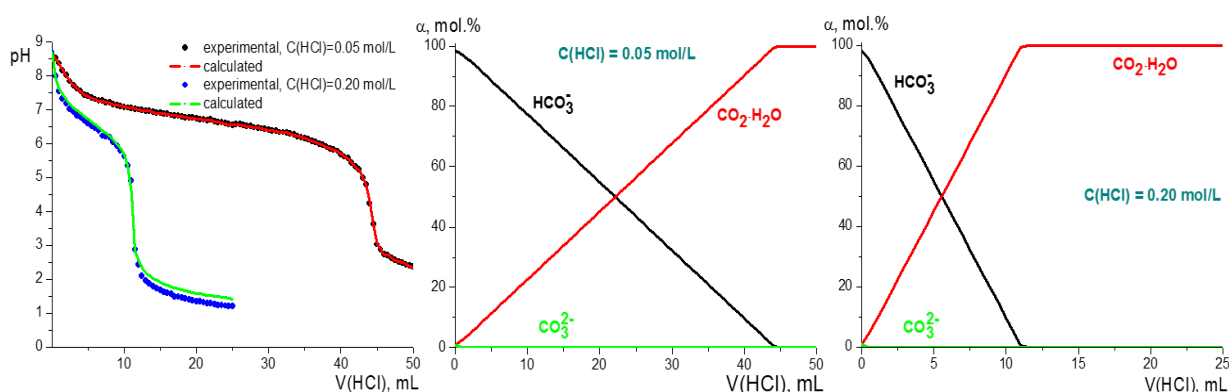


Рис. 1. Експериментально одержані залежності $\text{pH} = f(V)$ в системі HCl – розчин «Трисоль» за $T = 25^\circ\text{C}$ (точки) та результати моделювання (лінії) (ліворуч); діаграми розподілу частинок у системі HCl – розчин «Трисоль» (у центрі – для $C(\text{HCl}) = 0,05$ моль/л; праворуч – для $C(\text{HCl}) = 0,20$ моль/л)

Співставлення експериментально одержаної (точки) та уточненої (лінія) кривих титрування в системі HCl – розчин «Трисоль» за $T = 25$ приведено на рис. 1. В ході моделювання було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги реакції протонування/депротонування HCO_3^- , за допомогою яких було побудовано діаграми розподілу аніонів залежно від об'єму доданого титранту. Як можна бачити, одержані логарифми констант є близькими до довідкових даних (табл. 1).

Таблиця 1. Результати моделювання взаємодій у системі «HCl ($C(\text{HCl})$) – розчин Трисоль»

C(HCl)	Реакції моделі	lgK _C (S)
0.05 моль/л	HCO ₃ ⁻ + H ⁺ ⇌ CO ₂ ·H ₂ O	6.66 (0.01)
	HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺	-10.82 (0.19)
0.20 моль/л	HCO ₃ ⁻ + H ⁺ ⇌ CO ₂ ·H ₂ O	6.65 (0.04)
	HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺	-10.76 (0.35)
(S – середньоквадратичне відхилення)		
pK ⁰ (HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺) = 10.33		[2]
pK ⁰ (CO ₂ ·H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺) = 6.37		

Співставлення експериментально одержаної (точки) та уточненої (лінія) кривих титрування в системі « Na_2WO_4 – HCl – розчин Трисоль» за $T = 25^\circ\text{C}$ приведено на рис. 2.

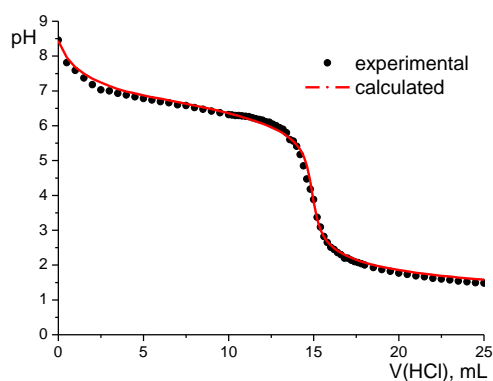


Рис. 2. Експериментально одержана (точки) та уточнена (лінія) залежності $\text{pH} = f(V(\text{HCl}))$ у системі « $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl}$ – розчин Трисоль» за $T = 25^\circ\text{C}$

У результаті моделювання було розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги реакції протонування/депротонування HCO_3^- та утворення ПВА – гептавольфрамат-аніонів (табл. 2), за допомогою яких було побудовано діаграми розподілу аніонів залежно від об'єму доданого титранту (рис. 3).

Таблиця 2. Результати моделювання взаємодій у системі HCl (0.20 моль/л) – Na_2WO_4 (0.01 моль/л) – розчин «Трисоль»

Реакції моделі	$\lg K_c (S)$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.66 (0.02)
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10.20 (0.18)
$7 \text{WO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	70.12 (0.64)
$7 \text{WO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	66.17 (0.63)
(S – середньоквадратичне відхилення)	

Результат моделювання показує наступне (рис. 3): паралельно відбувається протонування HCO_3^- та CO_3^{2-} з утворенням вугільної кислоти, та утворення гептавольфрамат-аніону $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Стрибок титрування також обумовлений протонуванням гептавольфрамат-аніону.

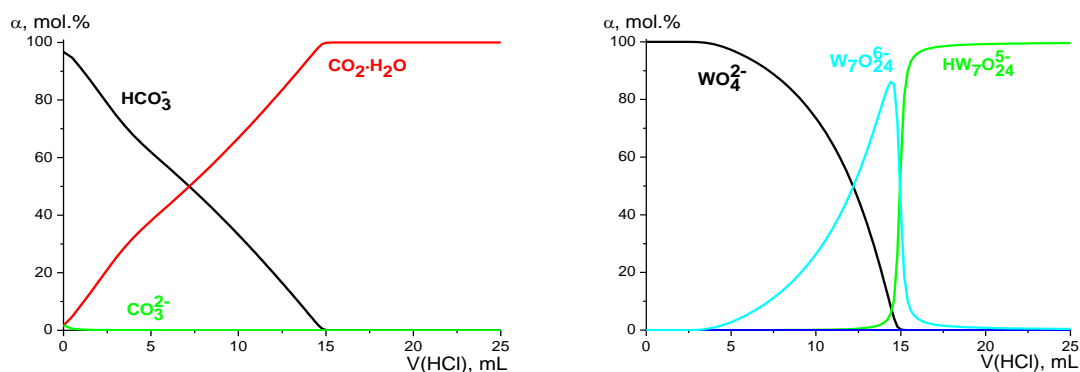


Рис. 3. Діаграми розподілу частинок у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl}$ – розчин «Трисоль» ($C(\text{HCl}) = 0,20$ моль/л)

Також виявилось що модель не чутлива до включення інших ПВА – паравольфрамату Б та метавольфрамату, – що може бути пов'язано з низькою концентрацією хлоридної кислоти, використаної для титрування ($C(\text{HCl}) = 0,20$ моль/л), та відносно високою концентрацією натрію гідрокарбонату в фізіологічному розчині «Трисоль».

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0119U100025).

1. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

2. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРИТІВ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ І М'ЯСНИХ ПРОДУКТАХ

Онищук О.О., Приступа І.В.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
oksanaduda2013@gmail.com

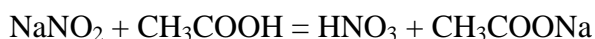
Вступ. Нітрити практично присутні у всіх продуктах харчування, а саме їх використовують в якості харчової добавки. Перевищення вмісту нітритів в організмі людини може несприятливо позначатися на здоров'ї. Токсична дія нітратів полягає у тому, що при надходженні в кров, вони можуть викликати метгемоглобінемію, а також гіпоксію, що розвивається внаслідок порушення транспорту кисню в крові, а також мають канцерогенні властивості. Тому необхідний контроль вмісту нітритів в м'ясних та ковбасних výroбах. На сьогодні їх кількість не повинна перевищувати граничних концентрацій. Комплексними токсиколого-гігієнічними дослідженнями було встановлено допустиму дозу NO_2^- – 50 мг на кілограм готового продукту [1].

Застосування нітриту в технології виробництва м'ясних продуктів визначається його комплексною дією на якість готових виробів. Нітрит сприяє утворенню забарвлення, бере участь у формуванні специфічного смаку і аромату м'ясних виробів, особливо солено-копчених, та гальмує життєдіяльність мікроорганізмів [1].

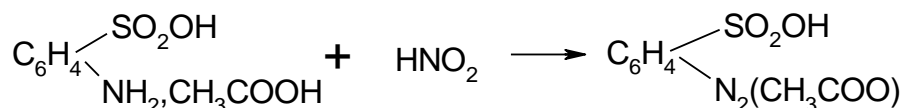
Огляд методів. Для визначення вмісту нітритів існує ряд методів кількісного аналізу: фотометричні методи базуються на утворенні забарвлених розчинів; хроматографічні ґрунтуються на різній сорбції аніонів адсорбентом; електрохімічні: вольтамперометричні методи ґрунтуються на реєстрації вольт амперних кривих; потенціометричні – базуються на визначенні залежності між рівноважними електродними потенціалами та термодинамічними активностями іонів, які беруть участь в електрохімічній реакції.

Методика роботи. Для проведення дослідження було взято такі сорти ковбасних виробів: «Салямі італійська» – виробник ТОВ «Глобинський м'ясокомбінат», «Янтарна» – ФОП Дмитрук, «Сарделькі варені м'ясні» – ФОП Дмитрук. Також для аналізу брали ковбасу власного виробництва (для порівняння). Рецепт: свинина – 65%, яловичина – 20%, сало – 15%, а також спеції.

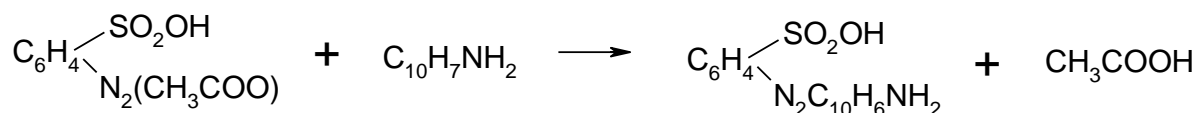
Вміст нітритів у ковбасі визначали методом Грісса [2]. Цей метод ґрунтується на утворенні з нітритів нітратної кислоти за рівнянням:



При взаємодії нітратної кислоти з сульфаніловою кислотою та α - нафтиламином $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ утворюється червоний азобарвник. У присутності етанової кислоти спочатку відбувається реакція діазотування сульфанілової кислоти [1,2]:



Диазотована сульфанілова кислота вступає в реакцію з α -нафтиламіном та утворює червоний азобарвник:



Для якісного і кількісного визначення вмісту нітратів у ковбасних виробках виділяли екстракт із примірників, який далі буде аналізуватись. З цією метою ми провели попередні дослідження. Спочатку зняли оболонку, потім проби двічі подрібнили на м'ясорубці з отворами решітки діаметром 3 мм.

У конічну колбу на 200 мл взяли наважку подрібненої проби продукту масою 10 г, додали 100 мл дистильованої води, кип'ятили на водяній бані протягом 10 хвилин. Екстракт охолодили та відфільтрували через паперовий фільтр. У мірну колбу на 100 мл внесли 10 мл фільтрату, додали 70 мл дистильованої води та 15 мл реактиву Грісса. Об'єм колби довели до мітки та перемішали. Потім протягом 15 хв розчин витримували у темному місці.

Розчин налили в к'ювету на 1 см та фотометрували при $\lambda = 540$ нм з зеленим світлофільтром відносно води. Виміряли оптичну густину та по калібрувальному графіку (рис. 1) визначили вміст нітриту у 1 мл розчину. Графік побудували на основі стандартних розчинів з відомою концентрацією іонів NO_2^- .

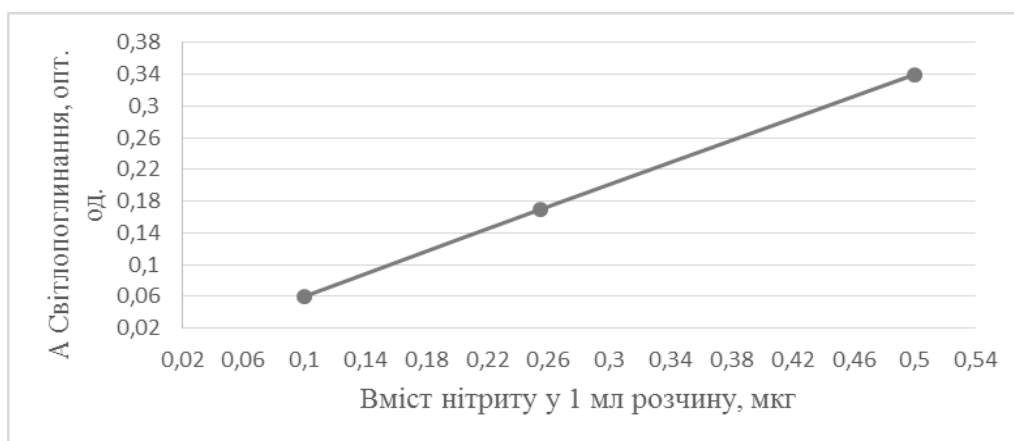


Рис. 1 Калібрувальний графік визначення вмісту нітритів

Кількість нітриту X розраховували у мг % з точністю до 1 мг % за формулою:

$$X = \frac{100 \times 100 \times 100 \times c}{V \times m \times 1000}$$

де c – концентрація розчину нітриту по калібрувальному графіку; 100, 100 – розведення розчинів; m – наважка продукту, г; V – об'єм екстракту взятого для визначення, мл; 1000 – множник для перерахунку нітриту з мкг у мг.

Таблиця 1 Результати дослідження вмісту нітритів у ковбасних виробках

Назва виробу	Оптична густина, опт. од.	Кількість нітриту (за розрахунком), мг %	Допустима норма нітритів, мг %
«Салям італійська»	0,165	2,5	3 – 5
«Янтарна»	0,264	3,9	
«Сардельки варені м'ясні»	0,259	3,8	
Домашня ковбаса	–	–	

Як видно з таблиці у відібраних зразках ковбас вітчизняних виробників вміст нітратів не перевищує 5 мг %, це відповідає нормативним значенням, які регламентовані ДСТУ 4436:2005, а в домашній ковбасі нітритів не виявлено.

Висновок: розглянувши властивості нітритів, бачимо, що вони можуть брати участь в синтезі канцерогенних нітрозамінів. Смертельна доза нітриту для людини становить 2-6 грам, залежно від будови організму. В багатьох країнах світу вже заборонено використання цієї добавки. Враховуючи ці фактори, контроль вмісту солей нітритної кислоти в продуктах харчування суворо лімітується. Таким чином, для оцінки вмісту нітритів у ковбасних виробках, можна використовувати якісну реакцію з реактивом Грісса, яка є досить чутливою і ефективною.

1. Гринченко О.О., Гурікова І.М. Харчові добавки. Методичні вказівки для самостійної підготовки та виконання лабораторних робіт студентами, які навчаються за напрямом підготовки 6.030510 «Товарознавство і торгівельне підприємництво». Навчальне видання. – Харків: видавництво ХДУ харчування та торгівлі. – 2011. – 59 с.

2. ДСТУ 4436:2005. Ковбаси варені, сосиски, сардельки, хліби м'ясні

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ПРИРОДНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ

Онищук О.О., Соколовська Л.П.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
oksanaduda2013@gmail.com

Вступ. Природні харчові барвники являють собою нетоксичні речовини, які добути фізичними методами із рослин та об'єктів тваринного походження. Це суміш каротиноїдів, антоціанів, флавоноїдів, хлорофілів та інших натуральних компонентів рослин, наділених пігментами. Сировиною для виробництва природних барвників є листя, квіти, ягоди, коріння. До природних барвників відносять і карамельний колер – барвник, який отримують хімічною модифікацією цукру. Тривалий час проблемою виробництва природних барвників була стандартизація їх складу та барвних властивостей, але сучасні технології дозволяють успішно долати цю проблему [1, 2].

Перевагою природних барвників є їхня безпека, широкий спектр кольорів, різноманіття і доступність сировинних ресурсів, поєднання у багатьох з них барвних властивостей з біологічною активністю, бактерицидною дією, впливом на смак і аромат продуктів. Проте їм притаманні і суттєві недоліки: виділення та очищення багатьох з них є технологічно складним процесом, тому вони відносно дорогі; їх склад і властивості важко стандартизувати: вони нестійкі до дії кислот, лугів, температури, кисню повітря, мікроорганізмів; багато з них нерозчинні у воді, що звужує сферу їхнього використання.

Аналіз проблеми. Мета даної роботи – дослідити розчинність природних харчових барвників для того, щоб порівняти найкращі барвники в якості добавок до харчових продуктів: сиру (анато), овочевих та фруктових консерв (шпинат), безалкогольних напоїв, кондитерських виробів (бета каротин), соусів, десертів (карамельний колер). Як розчинники використовували: дистильовану воду, соняшникову рафіновану дезодоровану олію. Для дослідження брали такі барвники: анато, бета каротин, шпинат, карамельний колер.

Однією з основних технологічних вимог до барвників є їх здатність розчинятися у воді або жирах. Розчинність природних харчових барвників є важливим фактором при їх виборі, оскільки потрібно вибрати барвник, який буде можливо використати у даному харчовому продукті як харчову добавку. Залежно від розчинності харчові барвники поділяють на водото-жиророзчинні. Від їх розчинності і залежить використання [1, 2].

Водорозчинні харчові барвники, такі як колер, можна використати у таких харчових продуктах, як газовані та негазовані напої, кондитерські вироби. Жиророзчинні харчові

барвники, такі як бета каротин, призначені для фарбування шоколаду, какао-масла, глазури, кремів та продуктів на жирній основі.

Методика проведення дослідження. Досліджували розчинність натуральних харчових барвників (за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$) у розчинниках різної природи (вода, соняшникова рафінована дезодорована олія).

Для цього ми у дві пробірки помістили по 1 мл розчинника (вода дистильована, соняшникова рафінована дезодорована олія). Тоді важили по 1 мг досліджуваного природного харчового барвника, і кількісно переносили його у пробірки з розчинниками, ретельно перемішуючи скляною паличкою [1, 2].

Спостерігали розчинність досліджуваного природного харчового барвника у розчиннику, при цьому використовували секундомір, визначаючи скільки часу потрібно для розчинення даного барвника у даному розчиннику. Здобутий розчин в результаті був отриманий прозорим, без осаду та мути, що є показником його розчинності у даному розчиннику. Потім відзначали забарвлення здобутого розчину.

Отримані результати спостереження заносимо до таблиці 1.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика розчинності природних харчових барвників у різних розчинниках

Найменування барвника	Розчинність, с		Забарвлення розчину	Застосування
	у воді	у олії		
Анато	50	20	яскраво-оранжевий	сири, маргарин, лікери, морозиво, десерти, кондитерські вироби
Бета каротин	не розчинний	15	світло-оранжевий	хлібобулочні вироби, макарони, супи, соуси, майонез, маргарин, вершкове масло, напої, кондитерські вироби
Шпинат	60	75	мутно-зелений	овочеві та фруктові консерви, желе, супи, напої, сири
Карамельний колер	25	не розчинний	вишнево-коричневий	соуси, десерти, спиртні напої

Висновок. У цій роботі ми досліджували розчинність таких природних харчових барвників як анато, бета каротин, шпинат та карамельний колер. У воді розчинні – анато, шпинат та карамельний колер, а у олії розчинні – анато, бета каротин і шпинат. Найбільшою розчинністю у воді характеризується карамельний колер, а в олії – бета каротин. Анато, шпинат та карамельний колер можна використати в кондитерських виробках, газованих напоях, але це може вплинути на смак цих продуктів. Бета каротин, анато і шпинат можна додавати при фарбування кремів для тортів, шоколаду та продуктів на жирній основі. Отже, визначення розчинності харчового барвника є дуже важливим фактором при його виборі, оскільки кожен природний харчовий барвник може використовуватись в харчових продуктах, але по-різному впливає на їх смак та аромат, зовнішній вигляд та технологію виготовлення.

1. Гринченко О.О., Гурікова І.М. Харчові добавки. Методичні вказівки для самостійної підготовки та виконання лабораторних робіт студентами, які навчаються за напрямом підготовки 6.030510 «Товарознавство і торгівельне підприємництво». Навчальне видання. – Харків: видавництво ХДУ харчування та торгівлі. – 2011. – 59 с.

2. Архипова А.Н. Пищевые красители, их свойства и применение / Архипова А.Н. // Пищевая промышленность. – 2000. – № 4. – С. 12-14.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ (IV) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ

Ридчук П.В., Бабін В.О., Карпач О.І., Тимошук О.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка, peter_rydchuk@yahoo.com

Іридій знайшов широке застосування в різноманітних галузях промисловості: від термопар і лабораторних тиглів до ламп розжарювання та автомобільних свічок запалювання. Аналітичний контроль вмісту іридію у відпрацьованих промислових об'єктах є актуальним завданням аналітичної хімії, оскільки рекуперація іридію з таких об'єктів є більш рентабельною, ніж одержання з природної сировини, де вміст іридію на порядки менший. Тому розробка нових аналітичних методик, орієнтованих насамперед на об'єкти промислового (техногенного) походження дасть змогу оцінити доцільність рекуперації іридію з різного роду відпрацьованої сировини.

Вольтамперометрія, порівняно з іншими методами аналізу металів платинової групи, володіє низкою безперечних переваг, основною з яких є можливість визначати платиноїди за піками каталітичних струмів водню (КСВ). Саме здатність металів платинової групи спричиняти піки КСВ забезпечує високу чутливість та селективність вольтамперометричних методик їх визначення.

Використання органічних аналітичних реагентів може значно покращити хіміко-аналітичні характеристики методик вольтамперометричного визначення платиноїдів внаслідок так званого каталізу лігандом. Як перспективний аналітичний реагент запропонований 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он. Використання цього органічного реагент дало змогу розробити високочутливі методики вольтамперометричного визначення родію(III) [1] та рутенію(IV) [2]. Дослідження взаємодії іридію(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном в подальшому дасть змогу оптимізувати умови вольтамперометричного визначення кількох платиноїдів за сумісної наявності, що є одним з актуальних завдань сучасної аналітичної хімії.

Встановлено, що наявність 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону в розчинах Ir(IV) спричиняє зростання піку КСВ. Досліджено залежність вольтамперних характеристик піку КСВ в розчинах Ir(IV) за наявності 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону від кислотності середовища та встановлено, що максимальна екзальтація піку КСВ за наявності 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону спостерігається на фоні 0,3 М NaCl за pH 1,0.

Вплив ГІТО на зростання висоти піку КСВ полягає в збільшенні частки електроактивних форм іридію (IV) внаслідок комплексоутворення. Крім того, внаслідок відновлення ГІТО, в тому числі зв'язаного в комплекс, утворюються амінопохідні, які адсорбовані на поверхні утвореного металічного іридію чинять додатковий каталітичний вплив на відновлення іонів гідрогену (тобто на піки КСВ). Додатковим підтвердженням запропонованого механізму є існування піку КСВ в розчинах іридію(IV) за наявності ГІТО при pH 7,0-8,0, натомість за відсутності ГІТО в розчинах Ir(IV) внаслідок гідролізу останнього пік КСВ на вольтамперограмах не простежується. На додатковий каталітичний вплив амінопохідних вказує катодне зміщення потенціалу піку КСВ за наявності ГІТО, порівняно з розчинами самого іридію (IV) (10-200 мВ, залежно від значення pH), а також більше значення кутового коефіцієнта залежності потенціалу піку КСВ від кислотності середовища. Більше значення кутового коефіцієнта можна пояснити тим, що в одній стадії каталітичного процесу бере участь більша кількість протонів. Крім того, не виключеним є каталітичне відновлення самого ГІТО на утворених внаслідок відновлення Ir(IV) активних центрах каталізу.

На основі проведених досліджень розроблено методику вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону за піком КСВ, яка характеризується хорошою чутливістю визначення. Варто зауважити, що розроблена методика характеризується двома інтервалами лінійності аналітичного сигналу (рис. 1), що зумовлено значною кінетичною інертністю аквахлоридних комплексів Ir(IV).

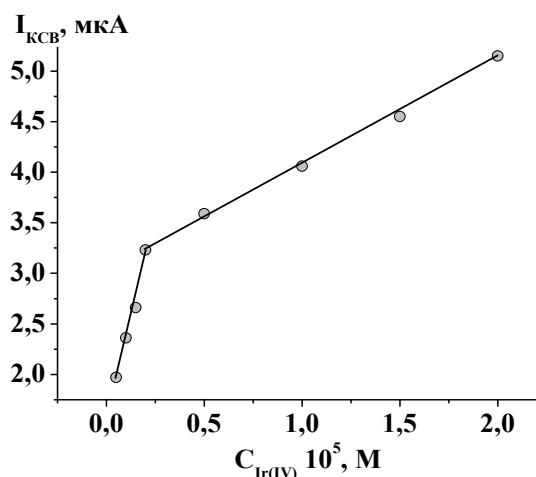


Рис. 1. Градувальний графік вольтамперометричного визначення Ir(IV) за піком КСВ з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону ($C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,185$ В, рН = 1,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с).

Наявність двох інтервалів лінійності аналітичного сигналу змушує використовувати спосіб градувального графіка при визначенні концентрації Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. Як видно з табл. 1, лінійність аналітичного сигналу для першого інтервалу лінійності є задовільною і охоплює половину концентраційного порядку, для другого інтервалу лінійності висота піку КСВ є прямопропорційна до концентрації Ir(IV) в межах одного концентраційного порядку.

Таблиця 1. Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Ir (IV) за піком КСВ з використанням ГІТО
($C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $E_{\text{к}}^{\text{н}} = -1,185$ В, рН = 1,0, $\mu = 0,32$, $V = 1,0$ В/с).

Рівняння графіка	$I = 1,54 + 8,16 \times 10^6 C_{\text{Ir(IV)}}$	$I = 3,03 + 1,04 \times 10^5 C_{\text{Ir(IV)}}$
Межа виявлення, моль/л	$3,1 \times 10^{-7}$	
Інтервал визначуваних концентрацій, моль/л	$(0,5 - 2,0) \times 10^{-6}$	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9914	0,9990

Встановлено, що вольтамперометричне визначення Ir(IV) з використанням 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону за піком КСВ можливе за понад 100-кратних концентраційних надлишків іонів Ca(II), Ba(II), Al(III), Cu(II), Mn(II); 50-кратних концентраційних надлишків іонів Zn(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II); 10-кратного надлишку Co(II) та співмірних кількостей Rh(III) і Pd(II). Вольтамперометричному визначенню Ir(IV) заважають іони Ru(IV) та Pt(IV).

1. Пат. 129443, МПК⁵¹ G01N 27/48 (2006.01) G01N 27/34 (2006.01). Спосіб вольтамперометричного визначення родію(III) / Ридчук П.В., Шевчук Д.Ю., Тимошук О.С., Пацай І.О. Заявка № u201805822 від 24.05.2018. Опубл. 25.10.2018, Бюл. №.20/2018. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.

2. Пат. 129442, МПК⁵¹ G01N 27/48 (2006.01) G01N 27/34 (2006.01). Спосіб вольтамперометричного визначення рутенію(IV) / Ридчук П.В., Тимошук О.С., Пацай І.О. Заявка № u201805820 від 24.05.2018. Опубл. 25.10.2018, Бюл. №.20/2018. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У СОКАХ

Савчук Т.І., Арсенюк О.С., Кормош Ж.О., Корольчук С.І.

Східноєвропейський національний університет

імені Лесі Українки, tan-savchuk@ukr.net

Аскорбінова кислота відіграє важливу роль в окисно-відновних процесах в людському організмі, сприяє підвищенню його опору захворюванням. Крім того вона входить до складу багатьох фруктів, овочів та інших продуктів харчування як природний компонент. Тому визначення аскорбінової кислоти — одне із найважливіших завдань аналізу, що підтверджується численними публікаціями про методики її визначення в різноманітних продуктах харчування [1-4].

Для кількісного визначення аскорбінової кислоти ми використовували йодометричний метод, де в якості титранта слугував розчин йоду з певною концентрацією в присутності індикатора-крохмалю. Результати визначення аскорбінової кислоти у соках та водах занесені до таблиці.

Таблиця. Результати визначення аскорбінової кислоти у соках

Назва, виробник	Назва продукту	Регламентований вміст	Знайдено		
			m, мг	X	$\bar{X} \pm \varepsilon_p$
Дитячий сік «НіРР, гарбузово-яблучний», ХіПП ГмбХ і Ко	Яблучний сік, гарбуз, аскорбінова кислота	30,00	29,87 29,87 29,85	29,86	29,86±1,00
Фруктовий сік «Сандорик, апельсин», ТОВ «Сандора»	Натуральний апельсиновий сік, цукровий сироп	9,00	8,94 8,94 8,95	8,94	8,94±0,41
Fanta	Вода, цукор, сік апельс. конц., CO ₂ , лимонна кислота, цитрат натрію	7,50	7,45 7,45 7,46	7,45	7,45±0,36
«Добра вода, лимон»	Вода мінеральна, двоокис вуглецю, аскорбінова кислота	4,50	4,47 4,46 4,46	4,46	4,46±0,27

1. Спиричев В.Б. Витамины, витаминоподобные минеральные вещества: Справочник / В.Б. Спиричев. – М.: МЦФЭР, 2004.—230 с.

2. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия. В 2-х кн. / А.Т. Пилипенко, И.А. Пятницкий – Кн.2. — М.: Химия, 1990. – 375 с.

3. Васильев В.П. Аналитическая химия в 2-х ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев — М.: Высш. шк., 1989. — 384 с.

4. A.A. Izuagie and F.O. Izuagie. Iodimetric Determination of Ascorbic Acid (Vitamin C) in Citrus Fruits // Department of Chemistry, Adeyemi College of Education, Ondo, Nigeria.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ У НАПОЯХ

Савчук Т.І., Заєць С.М., Кормош Ж.О., Корольчук С.І.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки, tan-savchuk@ukr.net

На сьогоднішній день з рівнем розвитку харчових технологій для надання більш привабливого вигляду продуктам все частіше використовують синтетичні барвники з різною токсичністю та дією на організм. У зв'язку із цим на підприємствах харчової промисловості проводиться контроль за внесенням визначеної кількості барвників у харчові продукти.

Британськими вченими [1] було встановлено шкідливий вплив деяких барвників на здоров'я людини, тому Європейська організація споживачів та ще 41 громадська організація написали лист із проханням заборони 6 харчових барвників: Е-102 – тартразин; Е-104 – жовтий хініліновий; Е-110 – жовтий «сонячний захід»; Е-122 – азорубін; Е-124 – Понсо 4R; Е-129 – червоний чарівний АС. Але не всі вони є забороненими в Україні та активно використовуються для виготовлення продуктів харчування [1].

Для кількісного визначення основних барвників використовують, як правило, аналітичні методи аналізу, а саме: титриметрію, спектрофотометрію, тонкошарову хроматографію, високоефективну рідинну хроматографію і фотоколориметрію [2-4].

Було цікаво кількісно визначити барвник рутин у чаї методом перманганатометрії, адже рутин — природний барвник із групи біофлавоноїдів. Він є дуже стійким до впливу повітря, високих температур і сонячного світла. Результати дослідження занесли до таблиці.

Таблиця. Результати визначення рутину в чаї

Зразок	Вміст рутину у 100 мл, мкг	Статистична обробка			
		$\bar{X}_{\text{сер}}$	S	S_r	$\varepsilon_{p,n}$
1. Чай «Три слона»	57,97275	57,97333	10,04128	0,17320	24,92851
2. Чай «Tess»	136,23675	136,23733	5,02063	0,03685	12,46425
3. Чай «Greenfield»	101,45275	101,45333	13,28336	0,13192	32,97737

Зробивши аналіз трьох чорних байхових чаїв різних виробників, визначили вміст у них вітаміну Р (рутину). Найбільший вміст рутину міститься у зразку №2, на другому місці зразок №3, а найменший вміст рутину у зразку №1.

1. Харчові барвники [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.npblog.com.ua/index.php/produkti-harchuvannya/harchovi-barvniki.html>

2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей / Гордон П., Грегори П. / М.: Мир. – 1982. – 344с.

3. Катаева С.Е. Определения красителей в “товарных формах” и пищевых продуктах методом хроматографии в тонком слое сорбента//Журн. хроматогр. Товариства. – 2002. – Т II, №2. С. 12 – 18.

4. Марченко М. В. Визначення індигокарміну в деяких безалкогольних напоях / Марченко М. В., Сидорова Л. П. // Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. / М. В. Марченко, Л. П. Сидорова. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 338 – 340.

ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИСПОЛУК У КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБАХ

Савчук Т.І., Кухарик В.А., Кормош Ж.О., Корольчук С.І.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки, tan-savchuk@ukr.net

Пероксисполуки входять до складу косметичних засобів, оскільки вони мають виражену бактеріостатичну та протимікробну дію. Найпоширенішими пероксисполуками, що застосовуються в косметичній промисловості є бензойна кислота та бензоїл пероксид. Цікавим для дослідження стають препарати, де використовуються саме ці пероксисполуки. Разом з тим широке застосування вищезгаданих речовин вимагає розробки простих та надійних методик їх визначення.

Нами була розроблена методика потенціометричного визначення пероксисполук у косметичних засобах, використовуючи в якості індикаторних електродів мембранні сенсори на основі барвника та трийодиду. Визначення вмісту бензоїл пероксиду проводили в „Оксигелі”. Наважку препарату розчиняли спирті, додавали розчин калій йодиду певної концентрації. В одержаний розчин поміщали I_3^- -селективний сенсор та електрод порівняння і титрували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчином $Na_2S_2O_3$.

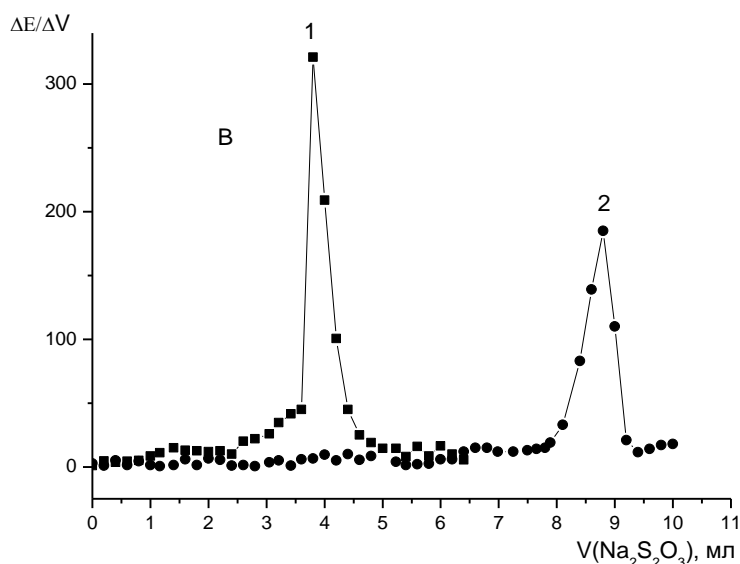


Рис.1. Диференційна крива титрування фармпрепарату “Оксигель”: 1 – 5 мл оксигелю; 2 – 10 мл оксигелю; розчином $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Na_2S_2O_3$

Як бачимо з (рис. 1) на кривих титрування спостерігається чітке фіксування точки еквівалентності, що дає можливість кількісно визначати перексисполуки у косметичних засобах.

1. Корыта И. Ионоселективные электроды / И. Корыта, К. Шулик. – М. : Мир, 1989. – 267 с.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Морф В. – М. : Мир, 1985. – 280 с.
3. Kormosh Zh. Design and application of a triiodide-selective membrane electrode / Zh. Kormosh, T. Savchuk, S. Korolchuk, Ya. Bazel // Electroanalysis. – 2011. – Vol. 23, № 9. – P. 2144 – 2147.
4. Кормош Ж. О. Сенсор для потенціометричного визначення бензоїл пероксиду у фармацевтичних препаратах / Ж. О. Кормош, Т. І. Савчук // Укр. Хім. Журн. – 2011. – Т. 77, № 3. – С. 6 – 9.

ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ

Савчук Т.І., Мельник І.А., Кормош Ж.О., Корольчук С.І.

¹Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки, tan-savchuk@ukr.net

В умовах ринкової економіки особливо важливим є випуск і забезпечення населення конкурентно спроможною харчовою продукцією. М'ясні товари займають вагому частку у структурі роздрібного товарообороту серед інших товарних груп.

Сьогодні на українському ринку фігурує понад 20 тисяч найменувань м'ясних та ковбасних виробів. Із врахуванням сучасних вимог специфічної економічної ситуації в Україні, із використанням комп'ютерної техніки проводиться пошук і розробка нових рецептур м'ясної продукції заданого хімічного складу, яка збалансована за вмістом білків, жирів і вуглеводів, води, мінеральних речовин і вітамінів.

Ковбасні вироби – це продукти з м'ясного фаршу із сіллю і спеціями, в оболонці або без неї, піддані термічному обробленню або ферментації до готовності для споживання. Вони характеризуються високою харчовою цінністю завдяки вдалому поєднанню високоякісної сировини, відповідній їй обробці, наявності широкого вибору продукції, яка задовольняє потреби різноманітних споживачів [1-4].

У харчовій промисловості та кулінарії використовують хлорид натрію, чистота якого має бути не менше 97 %. Такий хлорид натрію має товарну назву кухонна сіль і використовують як смакову добавку [5-6].

Нами було визначено методом титриметрії масову частку хлориду натрію у варених ковбасах виробника «Дмитрук», результати визначення занесені до таблиці 1.

Таблиця 1. «М'ясний хутір» варені ковбаси, сосиски, сардельки

№	Назва продукту	Об'єм, використаний на титрування AgNO_3 , мл	Масова частка NaCl , %
1	Варена фірмова	8,01	4,67
2	Екстра варена	7,30	4,20
3	Лікарська	5,20	3,03
4	Оригінальна з молоком	4,60	2,60
5	Альпійські сосиски	7,50	4,38
6	Сардельки домашні	8,45	4,93
7	Сардельки соковиті	7,05	4,10

Як бачимо з отриманих даних найменший вміст хлориду натрію виявився у оригінальній ковбасі з молоком 2,6 %, а найбільший вміст у сардельках домашніх 4,93 %.

1. Нечаев А. П. Пищевые добавки / Нечаев А. П., Кочеткова А. А., Зайцев А. И. - М. : Кодос, 2001. - 256 с.

2. Нечаев А. П. Пищевая химия / Нечаев А. П., Траутенберг С. Е., Кочеткова А. А. и др. / [Под ред. Нечаева А. П.]. - СПб. : ГИОРД, 2001. - 592 с.

3. Исупов В. П. Пищевые добавки и пряности. История, состав и применение / Исупов В. П. - СПб. : ГИОРД, 2000. - 176 с.

4. Якубчак О. М., Таран Т.В. Гігієна продуктів тваринного походження / Якубчак О. М., Таран Т.В. - К. : ПрофКнига, 2017. - 596 с.

5. Перцевий Ф. Промислові технології переробки м'яса, молока та риби / Перцевий Ф., Терешин О., Гурський П. / [Перцевий Ф.]. - Інкос, 2014. - 340 с.

6. Пешук Л. В. Технологія переробки вторинних продуктів м'ясної галузі / Пешук Л. В. - К. : Центр навчальної літер., 2018. - 366 с.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСЕРВАНТІВ У НАПОЯХ

Савчук Т.І., Свіргун І.В., Кормош Ж.О., Корольчук С.І.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки, tan-savchuk@ukr.net

Стан здоров'я сучасної людини, за даними ВООЗ, погіршується з кожним роком. Однією із найголовніших причин цього є фактор харчування. Якісна їжа є постачальником енергії для розвитку та життєдіяльності організму, сприяє підтриманню здоров'я в належному стані, підвищує працездатність людини та її самопочуття. Але наявність у харчових продуктах сторонніх та токсичних речовин, які не мають основних фізіологічних властивостей, є однією з найбільш істотних причин, які загрожують здоров'ю й життю людини: призводять до харчової інтоксикації, спричиняють канцерогенні, мутагенні, тератогенні й ембріотоксичні явища.

Досить потужний та невід'ємний від виробництва на сьогодні клас харчових добавок становлять консерванти. Їх використовують для запобігання зміни складу та розкладу продуктів харчування під впливом різних патогенних факторів [1-5].

Було цікаво дослідити вміст такого консерванта як SO₂ у напоях. Кількісний вміст Е 220 визначали в апельсинових соках таких торгових марок: «Біола», «Sandora» та «Rich» методом йодометрії. Результати дослідження занесли до таблиці 1.

Таблиця 1 Результати визначення SO₂ у апельсинових соках

Зразок, №	Вміст SO ₂ , %	Вміст SO ₂ , мг/л	Статистична обробка			
			X _{сер}	S	S _r	ε _{p,3}
1. «Біола»	0,019785	197,85	195,2430	1,4450	0,00740	3,58730
2. «Sandora»	0,019350	193,50	191,3867	1,6685	0,00872	4,14210
3. «Rich»	0,039450	394,50	393,8467	1,6512	0,00419	4,09916

Аналізуючи дані таблиці, очевидним є те, що найменший вміст харчової добавки Е 220 знаходиться в апельсиновому соці торгової марки «Sandora». Проміжне значення вмісту даного консерванта належить досліджуваному зразку торгової марки «Біола». Найвища концентрація SO₂ у апельсиновому соці торгової марки «Rich».

2. Закон України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» № 194-IV від 24.10.2002.

3. Консерванти [Електронний ресурс] // Вікіпедія. – Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> – Назва з екрану.

3. Люк Э. Консерванты в пищевой промышленности / Э.Люк, М.Ягер. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 640с.

4. Юкало В.Г. Аналіз методів консервування продуктів/ Юкало В.Г., Гащук О.І. // Вісник ТДТУ. – 2010. – Том 15. – № 1. – С. 210-218. – (хімія, хімічна, біологічна та харчова технології).

5. Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. Консерванты в пищевой промышленности и методы их определения // Харчова наука і технологія. – 2013. – № 3. – С. 58–64.

ВСТАНОВЛЕННЯ ВМІСТУ КАДМІЮ ТА ПЛЮМБУМУ В ҐРУНТАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ЗА ДОПОМОГОЮ РІЗНОРІДНИХ АСОЦІАТИВ

Свіщова Я.О.

Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва,
svishheva.jana@ukr.net

Важкі метали мають високу здатність до різноманітних хімічних, фізико-хімічних і біологічних реакцій. Вони беруть участь в окисно-відновних процесах та здатні легко мігрувати між різними сферами. Забруднення важкими металами ґрунту призводить до порушення екологічного балансу, що довели автори роботи [1] на прикладі вивчення впливу різних концентрацій кадмію та свинцю на зростання, розмноження та витривалості дощових хробаків *Eisenia fetida*. Плюмбум та кадмій не є життєво необхідними елементами і відноситься до I класу небезпеки. При потраплянні їх до ґрунту на рівні концентрацій 0,5 мг/кг суттєво змінюється ґрунтова уреазна активність та знижується нітрифікація ґрунту [2]. У зв'язку з цим постійно вдосконалюються методи контролю вмісту цих елементів в оточуючому середовищі [3, 4]. Спектрофотометричні методи характеризується низькою межею визначення, широким діапазоном надійно встановлених концентрацій та може бути основою розробки методик експрес-аналізу. Особливо перспективними є методики з використанням азобарвників. Азобарвники в теперішній час знайшли широке застосування в кількісному аналізі в якості індикаторів, а також для концентрування, розділення багатьох хімічних елементів [5]. З барвників групи арсеназо найбільше застосування для аналізу природніх об'єктів знайшов арсеназо III. Розроблено методики аналізу важких металів, лужноземельних та рідкоземельних елементів у водному середовищі [6] в присутності поверхнево-активних речовин [7], в твердому середовищі [8]. Арсеназо II (Ар II) здатен утворювати комплексні сполуки з катіонами металів в широкому діапазоні рН, але фотометричні методи з використанням арсеназо III характеризуються більш високою вибірковістю і чутливістю (межа виявлення 0,01-0,1 мкг/мл) [9].

Мета дослідження: 1) дослідити зміни в спектрі поглинання АрII при додаванні розчинів, що містять концентрації катіонів Cd^{2+} та Pb^{2+} в діапазоні $2,0 \cdot 10^{-7}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) дослідити можливий вплив катіонів металів на різноманітні асоціати.

Фізико-хімічні властивості ґрунтів зумовлюють їх різну адсорбційну здатність до катіонів металів. Одним із методів встановлення вмісту важких металів зв'язаних безпосередньо з органічною речовиною є їх попереднє вивільнення разом з гумусовими кислотами за допомогою розчину NaOH. Значення рН таких витяжок не менше 11 [10]. В основі існуючих спектрофотометричних методик по встановленню вмісту Cd^{2+} та Pb^{2+} є утворення катіонами комплексних сполук з забарвленими органічними іонами, яке відбувається в кислому середовищі [11]. Зниження рН ґрунтових витяжок буде призводити до зниження розчинності гумінових кислот та утворення осаду [12]. У зв'язку з цим виникає необхідність дослідити взаємодію Cd^{2+} та Pb^{2+} з АРІІ в лужному середовищі, зокрема при рН=9,2. Розглянуто вплив катіонів Cd^{2+} та Pb^{2+} з концентрацією $2,00 \cdot 10^{-7}$ – $9,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л на спектр поглинання АРІІ. Діапазон концентрації модельних розчинів важких металів було обрано на рівні їх вмісту в ґрунті [13].

Як можна бачити з рис. 1 зміни в спектрі поглинання АРІІ починають спостерігатися при додаванні розчинів з концентрацією Pb^{2+} $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Відбувається монотонне збільшення інтенсивності поглинання в гіпсхромній частині спектра. В присутності Cd^{2+} таке збільшення відбувається при концентрації катіона $1,94 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Таку різницю во взаємодії можна пояснити, що при рН=9,2 мольна частка іонів Cd^{2+} становить майже 95%, тоді як мольна частка іонів Pb^{2+} складає лише 2,5% [14]. Внаслідок гідролізу солі при значеннях рН>8,5 більше ніж 90% Pb^{2+} знаходиться у вигляді PbOH^+ та 5% – у вигляді $\text{Pb}(\text{OH})_2$, що може перешкоджати безпосередній взаємодії з аніоном АРІІ. У зв'язку з тим, що інтенсивна взаємодія між протиіонами в лужному середовищі відбувається лише при високій

концентрації катіонів, використання комплексоутворення з АРП для встановлення їх вмісту в ґрунтових витяжках стає неможливим.

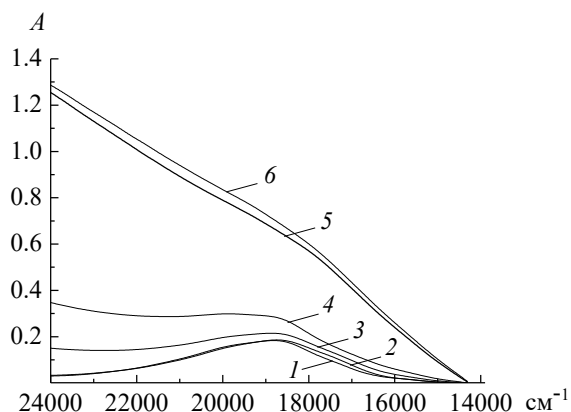


Рис. 1. Спектри поглинання в системі «АРП+Pb²⁺».

Вміст АРП, моль/л: $6,5 \cdot 10^{-6}$ (1–6).
Вміст Pb²⁺, моль/л: 0 (1), $1,0 \cdot 10^{-6}$ (2), $1,0 \cdot 10^{-4}$ (3), $2,0 \cdot 10^{-4}$ (4), $1,0 \cdot 10^{-3}$ (5), $2,0 \cdot 10^{-3}$ (6).

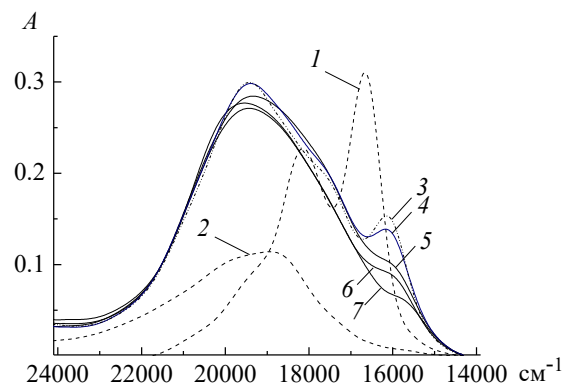


Рис. 2. Спектри поглинання в системі «ПНЦ+АРП+Cd²⁺».

Вміст ПНЦ, моль/л: $3,18 \cdot 10^{-6}$ (1, 3–7);
Вміст АРП, моль/л: 0 (1) $3,06 \cdot 10^{-6}$ (2–7).
Вміст Cd²⁺, моль/л: 0 (1–3), $1,94 \cdot 10^{-6}$ (4), $9,70 \cdot 10^{-4}$ (5), $1,94 \cdot 10^{-5}$ (6), $1,94 \cdot 10^{-4}$ (7). pH = 9.2

Використовуючі данні попередніх досліджень можна припустити, що додавання розчинів, які містять катіони важких металів більше ніж $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, може викликати руйнування нестійких асоціатів, що буде призводити до змін в спектрах поглинання. Це пов'язано з тим, що неорганічні іони утворюють асоціати з органічними протиіонами лише при високих концентраціях і можуть бути конкурентами пра асоціатотворчих процесах з органічними іонами. Наприклад, K_{as} для родаміна 6Ж з хлорид іоном в етанолі має значення 0,14 моль/л [15]. Але концентрації катіонів металів при яких будуть спостерігатися зміни в спектрах поглинання асоціату є значно вищими ніж ГДК важких металів в ґрунті. Враховуючи вище зазначене, дослідження впливу концентрації катіонів важких металів на більш стійкий нейтральний асоціат ПНЦ₂КЧ не проводилось. Дослідження впливу катіонів важких металів на стійкість негативно зарядженого асоціату раніше не проводилось. Розглянуто вплив катіонів Cd²⁺ та Pb²⁺ в широкому діапазоні концентрацій, починаючи з $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, на спектральні характеристики асоціату (ПНЦ)₄АрП⁴⁻. Як можна бачити з рис. 2 додавання Cd²⁺ з концентрацією від $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л до асоціату викликає зміни в його спектрі: відбувається поступове зниження інтенсивності батохромної частини смуги поглинання. Схожі спектральні зміни спостерігаються при додаванні Pb²⁺ з такими самими концентраціями. Це свідчить про взаємодію з асоціатом як катіонів металів та їх гідролізованих форм. Взаємодія відбувається при низьких значеннях концентрацій катіонів і в широкому діапазоні, що співпадають з рівнем їх вмісту в ґрунті. Приєднання неорганічних катіонів до асоціату обумовлена електростатичною взаємодією і не є чутливим до форми знаходження катіону. Неорганічні катіони завдяки невеликим радіусам порівняно з органічним катіоном ПНЦ мають змогу розташовуватись біля заряджених аніонних груп АРП, які не задіяні в утворенні асоціату з ПНЦ. Таким чином, при додаванні катіонів металів відбувається не руйнування асоціату (ПНЦ)₄АрП⁴⁻, а додаткове приєднання неорганічних катіонів, що підтверджується спектральними змінами.

Висновки: 1. Катіони Cd²⁺ та Pb²⁺ на рівні концентрацій $2,0 \cdot 10^{-7}$ – $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л взаємодіють з асоціатом (ПНЦ)₄АрП⁴⁻. 2. Спектральні зміни що відбуваються при приєднанні катіону не залежать від його форми знаходження. 3. Встановленні залежності можна використовувати для кількісного визначення вмісту Cd²⁺ та Pb²⁺ в ґрунті.

1. Žaltauskaitė J. Effects of total cadmium and lead concentrations in soil on the growth, reproduction and survival of earthworm *Eisenia fetida* / J. Žaltauskaitė, I. Sodienė // *Ekologija*. – 2010. – Vol.56. No. 1–2. – P. 10–16.
2. Jinlong Yan Effects of the Combined Pollution of Lead and Cadmium on Soil Urease Activity and Nitrification / Jinlong Yan, Guixiang Quan, Cheng Ding // *Procedia Environmental Sciences*. – 2013. – 18. – p. 78-83.
3. [Lemos VA](#), Method for the determination of cadmium, lead, nickel, cobalt and copper in seafood after dispersive liquid-liquid micro-extraction / [V.A. Lemos](#), [dos E.V. Santos Vieira](#) // [Food Addit Contam. Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess.](#) – 2014. – 31(11). – p.1872-1878.
4. Determination of cadmium and lead in fresh fish samples by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry / [Ariane V. Zmozinski](#), [Leonardo D. Passos](#), [Isabel C. F. Damin](#), [Maria Aparecida B. Espírito Santo](#), [Maria G. R. Vale](#) and [Márcia M. Silva](#) // *Analytical methods*. – 2013. – 22. – p. 6416-6424.
5. Використання екстракційної фотометрії в скринінгу лікарських речовин основного характеру / [В.В. Болотов, С.В. Баюрка, О.О. Маміна, С.А. Карпушина] // *Вісник фармації*. – 1997. – 2(16). – С. 71–73.
6. Golmohammadi H. Simple and rapid spectrophotometric method for determination of uranium (VI) in low grade uranium ores using arsenazo (III) / Hassan Golmohammadi, Abbas Rashidi, Seyed Jaber Safdari // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – Volume 6, number 3. – P. 245–249.
7. Inaba K. Simultaneous characterization of extraction equilibria and back-extraction kinetics: use of Arsenazo III to characterize lanthanide-bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid complexes in surfactant micelles / [K. Inaba](#), [S. Muralidharan](#), [H. Freiser](#) // *Anal. Chem.* – 1993. – 65 (11). pp 1510–1516.
8. Костенко Е.М. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III / Е.М. Костенко // *Журн. аналит. хим.* – 2000 (55). – №7. – С. 719–722.
9. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III / С.Б. Саввин. – Москва: Атомиздат, 1971. – 352 с.
10. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // *Почвоведение*. – 2002. – №6. – С. 682-692.
11. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – Москва: Химия. – 1996. – 319с.
12. Орлов Д.С. Химия почв: учебник / Д.С. Орлов. – Москва: Из-во МГУ, 1992. – 400 с.
13. Оцінка вмісту важких металів та умов їх міграції в агроландшафтах Тернопільської області / [І.В. Кураєва, І.В. Рога, Л.Ю. Сорокіна, О.Г. Голубцов] // *Український географічний журнал*. – 2012. – №3. – С. 25–33.
14. Исследование взаимодействия кадмия и свинца с сывороточным альбумином человека / [Л.А. Фаминская, И.С. Круликовский, Н.В. Кулешова, Н.В. Демарин] // *Экологическая химия*. – 2011. – 20(3). – С. 173–178.
15. Рыльков В.В. Спектральные проявления солевых свойств родами на бЖ в водных растворах / В.В. Рыльков, С.В. Посохов, Ю.С. Лебедев // *Ж. прикл. спектроскопии*. – 1983. – т.39, №4. – с.573-577.

ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ЇХ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ

Свіщова Я.О.

Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва

svishheva.jana@ukr.net

При аналізі біохімічних процесів, що відбуваються в рослинах та ґрунті визначають кількісний вміст однозарядних іонів, а саме, калію, натрію, хлоридів, йодидів, бромідів. Основні методи дослідження вмісту катіонів пов'язані з використанням атомно адсорбційної спектрометрії та атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Суттєвим недоліком цих методів є необхідність використання коштовного обладнання. Вміст аніонів встановлюють переважно титриметричними методами дослідження [1]. Основним недоліком титриметричних методів є досить велике значення похибки визначення. Наприклад, для визначення вмісту хлорид-аніонів в кількості до 2 ммоль на 100 г ґрунту, сумарна відносна похибка становить 15%. Для порівняння, в методі прямої іонометрії при знаходженні вмісту хлорид-аніонів в кількості до 0,5 ммоль на 100 г ґрунту відносна похибка визначення становить лише 6%. Крім того, метод прямої іонометрії дозволяє істотно скоротити час дослідження. Для розширення можливості використання прямої іонометрії для аналізу нелише неорганічних, а також органічних іонів, останні дуже часто є компонентами забруднювачів, необхідне детальне дослідження іон-молекулярної взаємодії в водних і неводних середовищах. Таке дослідження є основою при створенні композиційних матеріалів для мембран електродів та дозволить підвищити чутливість і знизити межу виявлення іонів.

Мета роботи: дослідити іон-молекулярну взаємодію за допомогою даних з електропровідності модельних розчинів. Встановити залежність електропровідності від параметрів розчинника та іонів.

Об'єкти дослідження: однозарядного неорганічні катіони: K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Li^+ і органічними катіони: тетраметил-, тетраетіл-, тетрапропіл-, тетрабутил амонію (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , відповідно). Такий вибір іонів дозволить проаналізувати вплив радіуса іона на іон-молекулярну взаємодію при постійному значенні заряду. Для підтвердження закономірностей і оцінки впливу знаку заряду на іон-молекулярну взаємодію проаналізовано наступні неорганічні однозарядні аніони: Cl^- , Br^- , I^- . Дослідження проведено кондуктометричним методом. В якості середовища було обрано полярний органічний розчинник ацетон, який дуже широко використовується в якості екстрагуючої речовини.

Значення електропровідності розчинів електролітів суттєво залежить від інтенсивності іон-молекулярної взаємодії. Для теоретичного розрахунку значень граничної молярної електричної провідності іонів використовують значення параметрів трансляційної і обертальної дифузії молекул. В роботі розв'язано обернену задачу: з використанням феноменології молекулярної теорії Волінеса [2] і літературних [3-5] даних щодо граничної молярної електричної провідності іонів, розраховано коефіцієнти атракційного тертя, що пов'язані з іон-молекулярною взаємодією. Для розрахунку атракційних коефіцієнтів тертя використано рівняння (1):

$$\zeta^* = \frac{z_i e F}{\lambda_0^i} - 4\pi\eta_0 = \zeta_{об} - \zeta_{\eta} \quad (1)$$

Розраховані значення загального ($\zeta_{об}$), в'язкостного (ζ_{η}) і атракційного коефіцієнтів (ζ^*) тертя для вивчених іонів в ацетоні наведено на рис. 1-3.

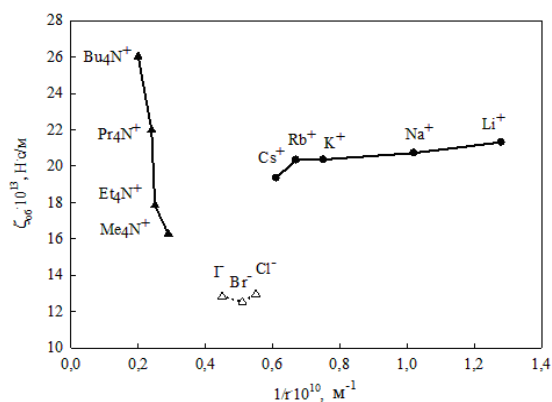


Рис. 1 Залежність загального коефіцієнта тертя від радіуса іона в ацетоні.

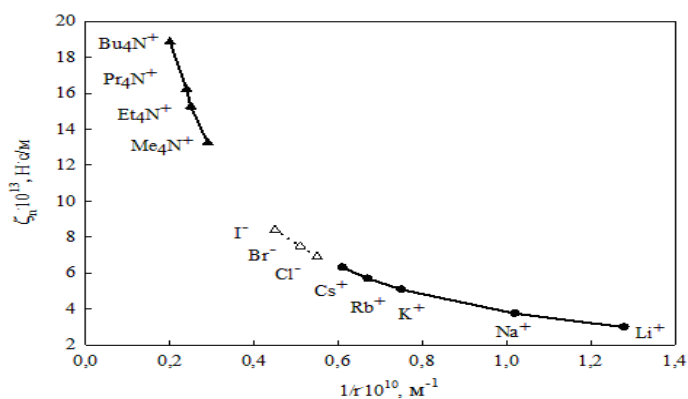


Рис. 2. Залежність в'язкостного коефіцієнта тертя від радіуса іона в ацетоні.

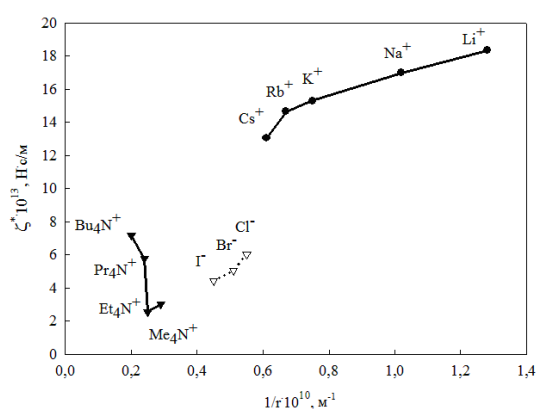


Рис. 3 Залежність атракційного коефіцієнта тертя від радіуса іона в ацетоні

Розраховані значення атракційного коефіцієнта тертя для вивчених систем мають позитивне значення. Це свідчить про позитивну сольватацію іонів, тобто уповільнення трансляційного руху молекул розчинника. Тобто, частота обміну молекул розчинника, що знаходяться поблизу іона, зменшується в порівнянні з обміном в розчиннику, що призводить до підвищення локальної в'язкості, а, отже, гальмування іона. Для лужних металів і галогенід-іонів в ацетоні значення атракційного коефіцієнта тертя зменшується з ростом радіуса іона, що є наслідком зменшення щільності заряду іона. З ростом радіуса катіона зменшується частка вкладу значення атракційного коефіцієнта в значення загального коефіцієнта тертя. Для тетраалкіламмонієвих іонів спостерігається збільшення значення атракційного коефіцієнта тертя з зростанням радіуса катіона. Для цих іонів значення ζ^* нижчі, ніж для катіонів лужних металів, що підтверджує існуючу думку про слабку їх сольватації.

Одним із складних питань в теорії розчинів є визначення розміру іона в розчині. Розчинення іонного кристала солі в розчині призводить до зміни розміру іона внаслідок його взаємодії з найближчими молекулами розчинника. Радіус сольватованого іона суттєво відрізняється від кристалографічного і залежить від природи іона і розчинника. За допомогою рівняння (2) розраховано значення стоксовського радіусу іонів:

$$R_{st} = \frac{z_e F}{4\pi\eta_0 \lambda_i^0} \quad (2)$$

Стоксовський радіус буде мати більше значення порівняно з кристалографічним у випадку сольватації іону в розчиннику. Для характеристики сольватаційної властивості іона використовують значення товщини сольватної оболонки іона (Δr), яку розраховують згідно з рівнянням (3).

$$\Delta r = R_{st} - r_i \quad (3)$$

Результати розрахунків стоксовського радіусу і значення Δr наведено в табл. 1. Як і слід було очікувати, найбільші значення Δr отримані для катіонів лужних металів. Причому, зі зменшенням радіуса катіона значення Δr збільшується, і для іона Li^+ стає практично рівним значенню діаметра молекули розчинника. Для тетраалкіламмонієвих іонів і аніонів Δr має невеликі значення, що свідчить про слабку сольватацію цих частинок в ацетоні.

Таблиця 1 Значення стоксовського радіусу і значення Δr для однозарядних іонів в ацетоні, $T = 298.15 \text{ K}$

Іон	$r_i \cdot 10^{10}, \text{ м}$	$\Delta r \cdot 10^{10}, \text{ м}$	$R_{st} \cdot 10^{10}, \text{ м}$
Li^+	0.78	4.80	5.58
Na^+	0.98	4.45	5.43
K^+	1.33	4.00	5.33
Rb^+	1.49	3.84	5.33
Cs^+	1.65	3.42	5.07
Me_4N^+	3.47	0.79	4.26
Et_4N^+	4.00	0.67	4.67
Pr_4N^+	4.25	1.51	5.76
Bu_4N^+	4.94	1.89	6.82
Cl^-	1.81	1.58	3.39
Br^-	1.96	1.32	3.29
I^-	2.20	1.16	3.36

Висновки:

1. Встановлено, що в ацетоні спостерігається позитивна сольватація як органічних, так і неорганічних іонів.

2. Розраховані значення товщини сольватної оболонки іона для лужних металів порівнянні з розмірами молекул розчинника, а для тетраалкіламмонієвих іонів і аніонів мало відрізняються від нуля.

1. Практикум з ґрунтознавства: навчальний посібник / [Д.Г. Тихоненко, В.В. Дегтярьов, С.В. Крохін та ін.] – Х.: Майдан., 2009. – 447 с.

2. Wolyne P.G. Dynamics of electrolyte solutions / P. G. Wolyne // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1980. – Vol. 31. – P.345–376.

3. Schmelzer N. / Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten einiger Ionen in aprotischen protophoben Lösungsmitteln anhand von Leitfähigkeit–Messungen / N. Schmelzer, J. Einfeldt, M. Grigo // Wiss. Z. Uni, Rostock. – 1990. – V.5, № 39. – P.41–78.

4. Krumgalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contributions in Non–Aqueous Solutions by Indirect Methods / B.S. Krumgalz // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1983. – V.79, № 3. – P.571–587.

5. Barthel J. / Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology / J. Barthel, H.J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter // Phys. and Ind. Chem. – 1983. – V.111, № 1. – P.33–144.

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ ВЕРХ/УФ-МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ЕФАВІРЕНЦУ В СЕЧІ

Слаб'як О. І.¹, Іванчук І. М.¹, Микитенко О. Є.²

¹Івано-Франківський національний медичний університет, lynnne2@ukr.net

²Національний фармацевтичний університет

Ефавіренц – ненуклеозидний інгібітор зворотної транскриптази, перший антиретровірусний препарат, що застосовують один раз на добу [1]. Терапія ефавіренцом супроводжується цілим рядом побічних ефектів, що проявляються психіатричними симптомами, включаючи безсоння, кошмари, втрату пам'яті, депресію і тривожність [2]. У 20 – 50% випадків прийому ефавіренцу в крові фіксуються токсичні концентрації препарату [3, 4]. Є випадки гострих отруєнь внаслідок прийому ефавіренцу, включаючи випадки суїцидів [5, 6]. Тому, на нашу думку, ефавіренц може бути потенційним аналітом в судово-медичній токсикології.

Найбільш популярним методом аналізу ефавіренцу є вискоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з різними видами детектування [7 – 10], але описані процедури не використовують уніфікованих методів пробопідготовки та уніфікованих хроматографічних умов. Ми розробили ВЕРХ/УФ-методику кількісного визначення ефавіренцу з використанням системи ВЕРХ-аналізатора MiLiChrome® A-02 і показали можливість її застосування в аналітичній токсикології [11].

Метою даної роботи є застосування описаної ВЕРХ/УФ-методики для кількісного визначення ефавіренцу в сечі з використанням різних способів пробопідготовки та проведення її валідації за зразками матриці у варіантах методів калібрувального графіка (МКГ) і стандарту (МС).

Пробопідготовку сечі здійснювали трьома способами: 1) рідинно-рідинна екстракція сумішшю хлороформу та ізопропанолу (80:20); 2) екстракція ізопропанолом і висолювання амоній сульфатом; 3) екстракція ацетонітрилом і висолювання амоній сульфатом. Додаткове очищення проводили методом тонкошарової хроматографії. Всі способи є ефективними за ступенем ізолювання і можуть бути використані в судово-токсикологічних лабораторіях відповідно до наявності реагентів.

Кількісне визначення ефавіренцу в отриманих органічних екстрактах проводили методом ВЕРХ/УФ з використанням системи ВЕРХ-аналізатора MiLiChrome® A-02. Умови хроматографування: колонка – Ø2×75 мм, ProntoSIL 120-5-C18 AQ, 5 мкм; температура – 40°C; швидкість потоку – 100 мкл/хв.; елюент А – 0,2 М LiClO₄ – 0,005 М HClO₄; елюент Б – ацетонітрил; режим елюювання – лінійний градієнт; детектування – УФ, 247 нм; об'єм проби – 2 мкл.

В результаті роботи нами запропоновано три ВЕРХ/УФ-методики визначення ефавіренцу в сечі.

Валідацію всіх розроблених методик проведено за такими параметрами, як специфічність, ступінь ізолювання, лінійність, правильність і прецизійність у варіантах МКГ та МС. Процедура валідації передбачає застосування нормалізованих координат. Для нормалізації отриманих експериментальних даних використовували розчин порівняння з концентрацією аналіту, що відповідає його концентрації в кінцевому аналізованому розчині за умови нульових втрат для точки 100% в нормалізованих координатах. Площу піку для розчину порівняння коригували з урахуванням величини ступеня ізолювання, значущість і значення якого було показано на попередньому етапі валідації, і використовували для нормалізації площ піків для модельних зразків.

Діапазон застосування методик становить $D = 25 - 175\%$; кількість концентраційних рівнів становить $g = 7$ з постійним кроком 25%.

Результати аналізу показали відсутність піків з часом утримування, який співпадає з часом утримування ефавіренцу (11,95 хв.), на хроматограмах *blank*-зразків для всіх варіантів способів пробопідготовки. Всі процедури пробопідготовки показали високу ефективність

ізолювання ефавіренцу з сечі (на рівні 90%). Всі розглянуті методики характеризуються прийнятними параметрами лінійності, *within-run* і *between-run* правильності та прецизійності.

1. Waters L., John L., Nelson M. Non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors: a review // Int. J. Clin. Pract. – 2007. – Vol. 61, Issue 1. – P. 105 – 118.
2. Kenedi C. A., Goforth H. W. A systematic review of the psychiatric side-effects of efavirenz // AIDS Behav. – 2011. – Vol. 15, Issue 8. – P. 1803 – 1818.
3. Mid-dosing interval efavirenz plasma concentrations in HIV-1-infected children in Rwanda: treatment efficacy, tolerability, adherence, and the influence of CYP2B6 polymorphisms / P. R. Mutwa, Q. Fillekes, M. Malgaz, D. Tuyishimire, R. Kraats, K. R. Boer, D. M. Burger, R. H. van Schaik, N. Muganga, S. P. Geelen // J. Acquir. Immune Defic. Syndr. – 2012. – Vol. 60, Issue 4. – P. 400 – 404.
4. Pediatric underdosing of efavirenz: a pharmacokinetic study in Uganda / Q. Fillekes, E. Natukunda, J. Balungi, L. Kendall, M. Bwakura-Dangarembizi, R. Keishanyu, A. Ferrier, J. Lutakome, D. M. Gibb, D. M. Burger, A. S. Walker // J. Acquir. Immune Defic. Syndr. – 2011. – Vol. 58, Issue 4. – P. 392 – 398.
5. Association between efavirenz as initial therapy for HIV-1 infection and increased risk for suicidal ideation or attempted or completed suicide: an analysis of trial data / K. R. Mollan, M. Smurzynski, J. J. Eron, E. S. Daar, T. B. Campbell, P. E. Sax, R. M. Gulick, L. Na, L. O'Keefe, K. R. Robertson, C. Tierney // Ann. Intern. Med. – 2014. – Vol. 161, Issue 1. – P. 1 – 10.
6. Efavirenz: suicides // Prescrire Int. – 2015. – Vol. 24, Issue 161. – P. 156.
7. Development and validation of an LC-MS/MS assay for the quantification of efavirenz in different biological matrices / P. Curley, M. Siccardi, D. M. Moss, A. Owen // Bioanalysis. – 2016. – Vol. 8, Issue 20. – P. 2125 – 2134.
8. Development and validation of a reverse-phase HPLC method for analysis of efavirenz and its related substances in the drug substance and in a capsule formulation / E. R. Montgomery, A. L. Edmanson, S. C. Cook, P. K. Hovsepian // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2001. – Vol. 25, Issue 2. – P. 267 – 284.
9. Determination of efavirenz in human plasma by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection / M. Saras-Nacenta, Y. López-Púa, L. F. López-Cortés, J. Mallolas, J. M. Gatell, X. Carné // J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl. – 2001. – Vol. 763, Issues 1 – 2. – P. 53 – 59.
10. Simple and rapid liquid chromatography method for determination of efavirenz in plasma / G. Ramachandran, A. K. Kumar, S. Swaminathan, P. Venkatesan, V. Kumaraswami, D. J. Greenblatt // J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci. – 2006. – Vol. 835, Issues 1 – 2. – P. 131 – 135.
11. Development and validation of HPLC/UV-procedure for efavirenz quantitative determination / O. I. Slabiak, I. M. Ivanchuk, L. Yu. Klimenko, G. V. Tokaryk, V. O. Lebedynets, V. D. Yaremenko // J. Pharm. Sci. Res. – 2018. – Vol. 10, Issues 11. – P. 2829 – 2835.

СУМІШ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗІЛІЗА

Твердохліб М.М., Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського,
madam.tverdohleb@yandex.ua, m.gomelya@kpi.ua

Високоєфективним методом вилучення іонів металів з водного середовища є іонний обмін, при цьому існує можливість одночасного вилучення декількох видів катіонів у високих концентраціях. На іонообмінному фільтрі може бути затримано залізо, що знаходиться в розчиненому стані. Проте на практиці використання іонообмінних смол для видалення сполук заліза досить обмежене. Іонообмінні матеріали досить чутливі до наявності трьохвалентного заліза, тому при вилученні іонів заліза із води за допомогою іонного обміну процес гідролізу є небажаним. Гідроксиди заліза (II) та заліза (III), що можуть утворюватися в процесі фільтрування, нерозчинні у воді та призводять до отруєння (блокування пор) іоніту. Це суттєво погіршує процес як сорбції так і регенерації іоніту, внаслідок чого при вилученні заліза із водопровідної води в присутності іонів кальцію та магнію суттєво знижується ефективність роботи іонообмінних завантажень. Тому метою дослідження було оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза з води та підбір такої комбінації фільтрувальної суміші, яка була б ефективною в досить широкому діапазоні заданих параметрів.

Для вилучення іонів заліза з водних середовищ використовували суміш сильно- та слабокислотного катіонітів у вигляді КУ-2-8 та Dowex MAC-3 в кислій і сольовій (Na^+ , Ca^{2+}) формах, а також суміш катіоніту і високоосновний аніоніт (аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- формах).

Розчин попередньо знекиснювали для оцінки ефективності окиснення сполук заліза за рахунок дії лише окисних спроможностей іоніту не включаючи впливу кисню повітря. Для цього водопровідну воду або модельний розчин пропускали через колонку заповнену катіонітом КУ-2-8 в Fe^{2+} формі. Концентрація іонів заліза на виході із колонки становила 10-120 мг/дм³. За рахунок чого в колонці відбувалося зв'язування розчинного кисню.

При вилученні заліза із водопровідної води в присутності іонів кальцію та магнію суттєво знижується ефективність роботи іонообмінних завантажень. В більшості проб відмічено проскок іонів заліза на рівні 0,05–0,15 мг/дм³. Дещо вищу ефективність по вилученню іонів заліза мають катіоніти в Na^+ формі в порівнянні з кислою. Це можна пояснити частковим окисненням та гідролізом заліза при підвищених рН середовища (рН=8,5-9,96 для КУ-2-8 в Na^+ формі та рН=9,82-11,25 для Dowex MAC-3 в Na^+ формі).

При використанні суміші слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 в кислій формі та сильно кислотного катіоніту КУ-2-8 в сольовій формі в рівних співвідношеннях відбувається вирівнювання рН середовища, в результаті чого рН не перевищувало 6,8. При цьому вміст заліза не перевищував 0,25 мг/дм³. У випадку використанні даної суміші катіонітів КУ-2-8 та Dowex MAC-3 ефективне знезалізнєння води забезпечується за рахунок підтримання нейтральних значень рН на рівні 6-7, за рахунок чого сорбція та десорбція заліза не супроводжується його гідролізом.

При фільтруванні води, що містить іони заліза, через аніоніт АВ-17-8 в ClO_2^- формі відбувається підкислення середовища за рахунок розкладу хлорат аніонів та утворення ряду кислот HCl , HClO , HClO_2 , що призводить до зменшення ефективності вилучення заліза. Цього можливо уникнути у разі застосування суміші аніоніту в ClO_2^- формі та КУ-2-8 в Na^+ формі. Це забезпечило стабільність значень рН обробленої води на рівні 7,0-8,1 та практично повне вилучення іонів заліза при відсутності надлишку активного хлору у воді

Високої ефективності очищення води від іонів заліза можна досягти при фільтруванні її через аніоніт АВ-17-8 в змішаній ClO_2^- , CO_3^{2-} та OH^- формі. При співвідношенні сумішей іонітів 1:10 ступінь вилучення іонів заліза сягав 98-100%. Залишкові концентрації активного хлору легко видаляються після фільтрування води через активоване вугілля.

**ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ
АНТИДІАБЕТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ВІЛДАГЛІПТИНУ ТА МЕТФОРМІНУ НА
НАНОЧАСТИНКАХ ПОЛІМЕРНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІЮ З
ПОЛІВЕДЕЛОЛАКТОНОМ**

*Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.², Агафонова О.В.³, Іванушко Я. Г.³,
Омельченко Н.М.⁴, Ягодинець П.І.^{1,4}*

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³Буковинський державний медичний університет, Україна

⁴Чернівецький факультет НТУ «ХПІ», Україна

nightwatcher2401@gmail.com

Вілдагліптин (Рис. 1, зліва) та метформін (Рис. 1 справа) – препарати, що застосовуються при лікуванні симптомів цукрового діабету II типу. Перший із них належить до інгібіторів 4-дипептидилпептази (4-ДПП), що прискорюють та інтенсифікують біосинтез інсуліну в організмі. Другий належить до бігуанідів, біологічна дія яких полягає в пригніченні глюконеогенезу у печінці і збільшенні чутливості тканин до інсуліну. Біологічна дія обох препаратів є дозозалежною, причому побічні ефекти також спостерігаються. Отже, розробка точного методу роздільного одночасного визначення концентрацій обох препаратів – дійсно актуальне завдання.

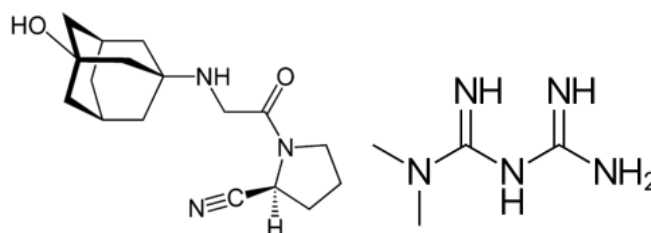


Рис. 1. Вілдагліптин (зліва) та метформін (справа)

Через наявність в обох молекулах сильних акцепторів електронів, електрохімічне визначення обох препаратів найкраще реалізується на катоді – переважно, у кислому середовищі. В якості модифікаторів електроду пропонуються, з-поміж інших, і наночастинки провідних полімерів та композитів. Один із таких композитів може утворитися внаслідок непрямой полімеризації веделолактону у присутності реній діоксиду, утвореного внаслідок відновлення перренат-йону на катодній карбоновій матриці у слабкокислому середовищі. При цьому реній діоксид відновлюється до стійкої комплексної сполуки, лігандом в якій виступає результуюче полімерне покриття. В такому разі рівновага реакції полімеризації зсувається вправо, а сам потенціал полімеризації – до специфічного значення, яке можна виміряти.

В електроаналітичному процесі це покриття виступає активною речовиною і медіатором водночас. Спряжена система полімеру відновлюється в кислому середовищі з утворенням його частково протонованої форми або зі зміною валентності ренію у комплексі. Надалі відбувається передача протонів та електронів від відновленої форми комплексного полімеру до аналітів. При цьому метформін відновлюється по гуанідиновому фрагменту, тимчасом як для вілдагліптину можливі декілька сценаріїв відновлення, основним із яких є відновлення ціаногрупи (Рис. 2)

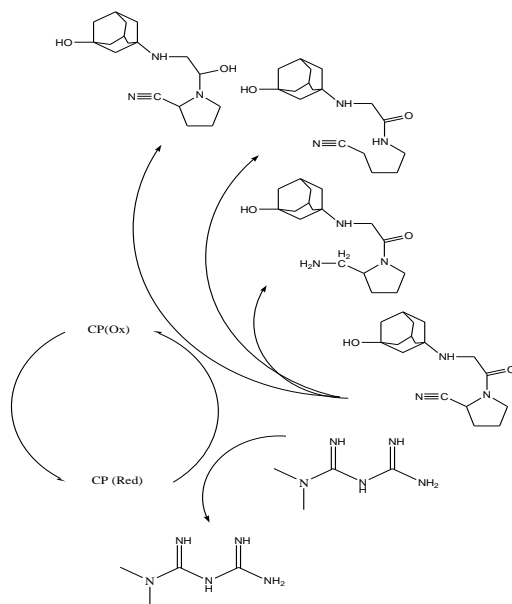


Рис. 2. Схема електроаналітичного процесу

У даній роботі описано та проаналізовано дві моделі, одна із яких описує процес синтезу модифікуючого полімерного нанокompозиту, а інша – його електроаналітичну дію щодо вілдагліптину та метформіну. Показано, що в обидвох електрохімічних легко встановлюється стаціонарний режим. При цьому лінійна залежність між концентраціями аналітів та електрохімічним параметром зберігається в широкій області концентрацій. З іншого боку, осциляторна поведінка можлива як на стадії синтезу композиту, так і на стадії його електроаналітичного використання. Вона спричиняється впливами на подвійний електричний шар зміни провідності полімерного покриття на обох стадіях

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІБОТЕНОВОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ КОМПОЗИТОМ ПОЛІ (П-ІЗОПРОПІЛАНІЛІНУ) ТА ВАНАДІЙ (III) ОКСИГІДРОКСИДОМ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.², Агафонова О.В.³, Іванушко Я. Г.³, Фігейра Чікуала Е.⁴, Ягодинець П.І.¹, Кормош Ж. О.⁵

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³Буковинський державний медичний університет, Україна

⁴Університет Евори, Португалія

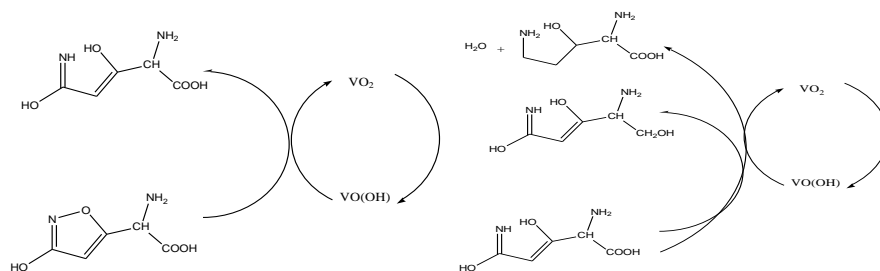
⁵Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки, Україна

nightwatcher2401@gmail.com

Іботенова кислота та її похідні є активними діючими речовинами отрути мухомора. Вона є α амінокислотою з ізоказольним циклом, тож втручається у біосинтез білка клітинами мозку, що призводить до його довготривалої модифікації. Це проявляється у появі марень, галюцинацій, сонного ступору та інших подібних симптомів. З іншого боку, вона використовується у народній медицині як антидепресант у малих кількостях. Історично містилася у відварі, що його приймали вікінги для підняття бойового духу. Отже, з огляду на залежність інтенсивності та якості біологічної дії даної амінокислоти від дози, розробка ефективного методу визначення її концентрації є дійсно актуальною задачею.

В даній роботі розглядається теоретично процес електрохімічного визначення іботенової кислоти через електровідновний процес, причому модифікатором електрода виступає гібридний композитний матеріал полі(*n*-ізопропіл)аніліну та ванадій (III)

оксигідроксиду; органічну компоненту можна отримати як полімеризацією самого мономеру, так і через електроокиснювальну утилізацію пестициду ізопротурон, а неорганічна компонента отримується електровідновленням сполук чотиривалентного ванадію в інтервалі $3 < \text{pH} < 14$. Електровідновлення іботенової кислоти ванадій (III) оксигідроксидом відбувається у декілька стадій за схемою:



Аналіз моделі, що описує електроаналітичний процес:

$$\begin{aligned}\frac{dc}{dt} &= \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_2 \right) \\ \frac{dp}{dt} &= \frac{2}{\delta} (r_2 - r_{31} - r_{32}) \\ \frac{d\theta}{dt} &= \frac{1}{G} (r_2 + r_{31} + r_{32} - r_3)\end{aligned}$$

підтверджує ефективність композиту при електрохімічному визначенні іботенової кислоти. Лінійна залежність між електрохімічним параметром та концентрацією кислоти реалізується у широкій області параметрів. Осциляторна поведінка в даній системі також реалізується, будучи спричиненою змінами у ПЕШ під час електрохімічної та хімічних стадій.

ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІТ-ІОНУ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ ДОПОВАНИМ ПОЛІГРАМІНОМ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.², Агафонова О.В.³, Іванушко Я. Г.³,
Фігейра Чікуала Е.⁴, Ягодинець П.І.³, Кормош Ж. О.⁵

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³Буковинський державний медичний університет, Україна

⁴Університет Евори, Португалія

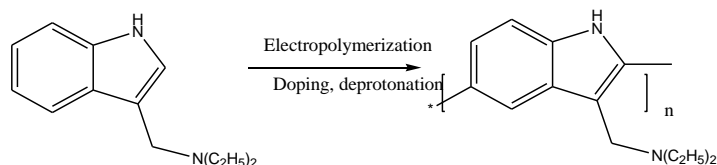
⁵Східноєвропейський національний університет, Україна

nightwatcher2401@gmail.com

У ніч на 23 серпня 2018 року у місті Армянськ, на тимчасово окупованій території Автономної Республіки Крим, відбувся витік концентрованої сульфатної кислоти з кислотовідстійника ПО «Кримський Титан». Відбулося забруднення повітря з випадінням кислотних дощів та кислотної роси. Наслідок – загибель врожаю, мор великої рогатої худоби, корозія металічних деталей з обох боків адмінмежі. Основною причиною того, що сталося, була як недостатня подача води до відстійника, спричинена як закриттям подачі води до тимчасово окупованого Криму через Північнокримський канал, так і можливим пошкодження системи водозабезпечення ПО «Кримський титан» під час військових навчань окупаційних військ «Восток-2018». Внаслідок цього, накопичення концентрованої сульфатної кислоти, як надзвичайно сильного окисника, призводило до її реакції з органічною та неорганічною речовиною з утворенням як продуктів відновлення головно

сполук сульфуру (IV) в вигляді сульфід-іонів та сірчастого газу, перевищення концентрації яких може спричинити до канцерогенезу, модифікація структури гемоглобіну. Таким чином, розробка ефективного та швидкого методу визначення концентрації сульфід-іонів та інших сполук чотиривалентного сульфуру є дійсно актуальним.

В даній роботі теоретично розглядається можливість застосування полімеру природного індольного алкалоїду грамін для електрохімічного визначення сульфід-йону. Електрополімеризація граміну може здійснитися як прямо, так і побічно, причому сполучення мономерних ланок відбувається через положення 2 і 5:



При цьому, якщо фоновий електроліт може містити солі галової, кавової кислот або тетрагідроксикінону, то їхні йони переходять у полімерну матрицю. Відтак вони братимуть участь в електроаналітичному процесі в якості активної речовини і редокс-медіатора за механізмом:



де Q – хінонна форма йону відповідної кислоти.

З теоретичного аналізу даної системи можна зробити висновок про те, що поліграмін, допований йонами галової або кавової кислот є ефективним модифікатором електроду для визначення сульфід-йону, оскільки стійкість стаціонарного стану підтримується у широкий області параметрів. Через зміну провідності у полімерній матриці, ємність ПЕШ також змінюється, що збільшує імовірність осциляторної поведінки у системі.

ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АМАВАДИН-ЙОНУ ЧЕРЕЗ ДОПУВАННЯ НИМ ПОЛІМЕРІВ ДЕЯКИХ ГІДРОХІНОННИХ СПОЛУК

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.¹, де Олівейра С.С.², Листван В.В.³, Дитинченко І.М.³,
да Сілва А.О.⁴ Ягодинець П.І.³

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³Житомирський державний університет ім. І. Франка, Україна

⁴Федеральний університет Заходу штату Пара, Бразилія

nightwatcher2401@gmail.com

Одним із найнебезпечніших отруйних грибів є мухомор червоний [1] (*Amanita muscaria*), при цьому отруєння мухомором трапляється досить часто, на що є об'єктивні (інший представник роду Мухомор - царський гриб - *Amanita regalis* є їстівним грибом, і їх легко сплутати) та суб'єктивні (поширеність невірної думки про безпечність мухомору після термічної обробки) причини. Окрім іботенової кислоти та її похідних, які є основним компонентом отрути мухомору, дана отрута містить також амавадин-йон (Рис. 1).

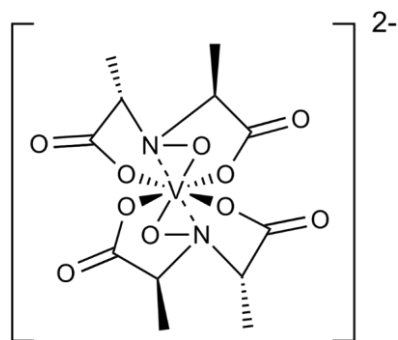


Рис. 1. Амавадин-йон

У центрі комплексу міститься ванадил-йон (VO^{2+}), а лігандом виступає йон N-гідроксиліміно-2,2'-дипропіонової кислоти. Точна біологічна роль йону ще невідома, однак в людському організмі даний йон окиснюється з утворенням токсичних сполук п'ятивалентного Ванадію. Окрім цього цей йон має потенціал до використання в провідних полімерах та гібридних матеріалах в якості протийону. Відтак, розробка методів визначення концентрації цього йону є дійсно актуальним [2].

Амавадин-йон зручно визначати через допування ним провідної полімерної матриці. В якості мономеру пропонується використати нові гідрохіноні [3] та нафтохіноні [4] сполуки, заміщені орієнтантами першого роду, що понижує їх потенціал полімеризації. При цьому, через участь у рості ланцюга хіноної форми, полімер може утворитися частково або повністю розгалуженим (дендример). Недопований полімер можна отримати як хімічно, так і електрохімічно, змінивши полярність електроду після електрополімеризації.

При допуванні провідного полімеру амавадином обидві стадії електроаналітичного процесу будуть електрохімічними, тож ЦВАК покаже два піки, перший із яких відповідатиме допуванню полігідрохінону, а другий – окиснення вже впровадженого йону до окисненої форми, в якій Ванадій стає п'ятивалентним. Про концентрацію амавадину можна судити за висотою обох піків, яка лінійно залежатиме від концентрації йону.

Відтак, для найпростішого випадку поведінка електроаналітичного процесу опишеться системою двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (a_0 - a) - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_2) \end{cases} \quad (1)$$

З аналізу системи можна зробити висновок про те, що електроаналітичний процес буде ефективним, оскільки стійкість стаціонарного стану підтримується легко. Його поведінка відповідатиме схожим системам - електрополімеризації електрохімічно синтезованого провідного полімеру, електрохімічному визначенню різних речовин на провідних полімерах, що доокиснюються, переокиснюються або збуджуються. Відтак, як і у згаданих схожих системах, осциляторна поведінка буде більш імовірна, ніж у загальному випадку.

1. M. T. Domarus, Studies of Amavadin and Related Complexes, M.Sc. Thesis, University of Lisbon, 2014
2. N. Rezk, S. Rezk, Bioequiv. Bioavailabil., 3(2017), 105
3. І.М. Дитинченко, Збірник тез II Всеукраїнської конференції «Актуальні Задачі Хімії – 2018», Житомир, 17 травня 2018 року, с. 270
4. D. P.de Lima, A. A. Dos Santos Naujorks, A. O. da Silva *et al.*, Org. Biomolec. Chem., 13(2015), 428

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВИМІРЮВАНЬ ВМІСТУ ДОМІШОК У ПРОБАХ МІДІ ОПТИКО-ЕМІСІЙНИМ МЕТОДОМ

Федяєв Ю.М.¹, Міщенко Н.В.², Богза С.Л.¹, Ситник Н.С.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса

²ТОВ «Завод кольорових металів», galochkina9@gmail.com

Розвиток високих технологій спонукає кольорову металургію до створення високоякісних сплавів. Тому актуальною проблемою сучасної хімії є розробка ефективних методів видалення домішок з металів та контроль кількісного складу сплавів. Мідь та її сплави широко використовуються у сфері сучасних технологій, машинобудуванні, енергетичній промисловості та інших галузях. Розвиток ринку світової металургії кольорових металів ставить перед виробниками вимоги удосконалення продукції та розвитку методів контролю її якості. Для сприяння довіри до роботи лабораторій розроблено стандарт «Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (відповідно до ISO/IEC 17025:2017)» [1], який містить вимоги до компетентності та достовірності результатів. Сучасна лабораторія встановлює і підтримує метрологічну простежуваність результатів вимірювань за допомогою задокументованого нерозривного ланцюга калібрувань, кожне з яких дає свій внесок у невизначеність вимірювання, пов'язуючи їх з відповідним еталоном.

Для ефективного здійснення лабораторної діяльності необхідним є використання прийнятних методик та процедур для оцінювання невизначеності вимірювань, застосування статистичних методів; пересвідчення валідності методик до початку їх використання. Основним критерієм валідності методик є встановлення відповідності метрологічних характеристик вимогам та забезпечення виконання вимірювань з необхідною точністю. Для усіх випробувальних лабораторій процес валідації методик, забезпечення достовірності результатів та розрахунок невизначеності вимірювань є складним прикладним завданням, пов'язаним з розробкою експерименту, набору валідаційних і довідникових даних, чисельними розрахунками за методами прикладної статистики та теорії ймовірностей великого об'єму даних. Ефективне і дешеве проведення валідації методик вимагає наявності сучасного програмного забезпечення, яке зберігає та систематизує валідаційні дані, проводить обчислення характеристик методик, формує висновок щодо придатності результату.

Метою роботи є розробка процедури вибору, верифікація та валідація методик невизначеності вимірювання домішок у сплавах міді на підприємстві ТОВ «Завод кольорових металів». Об'єктом дослідження є визначення вмісту елементів Ni, Pb, Ag, Fe, та ін. у пробах міді. Дослідження здійснено спектральним методом на оптико-емісійному спектрометрі SPECTROLAB. Валідація методики включала оцінку метода, контроль якості виконання вимірювань за допомогою карт Шухарта; наведення прикладу розрахунку невизначеності вимірювань на основі даних комплексного внутрішньолaboratorного контролю, що передбачав використання робочих еталонів з контрольними картами, та проведення процедури перевірки значущості систематичних складових похибок на фоні випадкових та встановлення меж похибки.

За результатами проведених досліджень встановлено, що межа похибки методик аналізу для всіх зазначених елементів не перевищує встановлені показники прецизійності. Запропонована методика оптико-емісійного визначення домішок у пробах міді за точністю не поступається стандартизованій і дозволяє знаходити вміст елементів у заданому діапазоні масових часток. За допомогою використання карт Шухарта встановлено, що рутинні вимірювання за запропонованою методикою знаходяться у статистично керованому стані. За всіма вимогами до валідності методик даного типу запропонована методика є валідною та перспективною для визначення інших елементів-домішок у пробах міді.

1. ДСТУ ISO/IEC 17025:2017 «Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій» (ДСТУ ISO/IEC 17025:2017, IDT).
2. М. В. Мальцев «Металографія промислових кольорових металів і сплавів». 2 видавництво. Вид-во «Металургія», 1970, 364с.

ЕКОЛОГІЧНА СИТУАЦІЯ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ПЕСТИЦИДІВ У СІЛЬСЬКИХ ГОСПОДАРСТВАХ ЛОЗІВСЬКОГО РАЙОНУ ХАРКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Хоботова Е.Б., Цибань А.П., Сніткіна А.І.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет,

chemistry@khadi.kharkov.ua

Будь-які форми ведення сільського господарства вносять небажані зміни в природне середовище. Але в період інтенсифікації сільського господарства його негативний вплив на природне середовище багаторазово зростає. Найбільшу екологічну небезпеку становить забруднення природного середовища залишковою кількістю пестицидів. Пестициди – токсичні речовини або суміші речовин хімічного чи біологічного походження, призначені для знищення, регуляції чисельності або припинення розвитку шкідливих організмів, в наслідок діяльності яких уражаються рослини, тварини, люди, а також гризунів, деревної та іншої рослинності. Пестициди небезпечні не тільки самі по собі, у ґрунтах вони зазнають розкладання та трансформації, і продукти їх перетворень виявляються ще більш небезпечними, аніж вихідний пестицид. Використання гербицидів явно спростило працю агрономів. Замість точного дотримання сівозмін, раннього боронування та прополювання просто почали вносити все більше гербицидів. Замість приваблювання в агроєкосистеми корисних тварин для підвищення імунітету та стійкості рослин – почали просто застосовувати інсектициди та фунгіциди.

Масштаби застосування пестицидів величезні. Їх виробництво у світі зростає і вже перевищує 2 млн т на рік, що складає 0,4 кг на одну людину. В Україні середня норма застосування пестицидів складає 4 кг/га. Щорічно в ґрунти України вноситься 1 млн 750 тис. ц пестицидів. Практично в усіх областях України вони виявлені в підземних водах, іноді на глибині 300–400 м. Якщо врахувати це додаткове техногенне забруднення вод, то можна стверджувати, що практично все населення України вживає забруднену воду. Надлишок пестицидів виявлений в 70 % проб сільськогосподарської продукції. Приблизно 30 % сільських господарств не мають складів для зберігання пестицидів. Більшість таких складів не відповідають санітарним вимогам, не рідко вони розташовані поблизу річок. В таких непристосованих складах накопилось більше 12 тис. т заборонених для використання пестицидів.

В зв'язку зі складним економічним становищем в сільському господарстві Харківської області склалося надзвичайне становище з питань закупівлі, збереження та використання пестицидів. До цього часу мається значний запас препаратів, заборонених до використання. Група заборонених препаратів складає 660 т, з них 420 т непридатних пестицидів зберігаються у спеціальних сховищах. Практично не фінансуються розробки по методам утилізації непридатних пестицидів.

Лозівський район, розташований в південній частині Харківської області, відіграє важливу роль в забезпеченні області сільськогосподарською продукцією, а головним чином соняшником, зерновими культурами та цукровим буряком. Тож для забезпечення стабільної врожайності і полегшення праці агрономів в районних господарствах використовують пестицидні препарати. Загальна площа сільськогосподарських угідь, що були оброблені пестицидами складає 22505,4 га, з них: інсектицидами – 3054,4 га, десикантами – 2445 га, та найбільшу площу оброблено гербицидами – 16006 га. Ціль застосування на сільгоспугіддях району інсектицидів та акарицидів полягає в захисті соняшника, картоплі та буряку від летючого метелика, колорадського жука, що пошкоджують культури, знижуючи, або знищуючи цим врожай. Використання протруйників обумовлене пліснявінням насіння,

появою фузаріозу. Гербіциди використовують для знищення бур'яну. Високий рівень використання гербіцидів становить екологічну небезпеку для району.

Обробка угідь пестицидами проводиться щорічно на всіх угіддях та кожні 2 роки паралельно в ґрунт вносять мінеральні добрива, що має позитивний ефект, так як компоненти в складі мінеральних добрив прискорюють розпад пестициду в ґрунті.

За хронологією попередніх років, що до переваги в споживанні пестицидів вимальовується така картина: в 80-х роках на сільськогосподарських угіддях району використовувалися до 60 % інсектицидних препаратів, а вже в середині 90-х років на 75 % угідь почали використовуватися гербіциди, що склало 56 % від усієї кількості пестицидів. На даний момент гербіциди складають основну частину використовуваних пестицидів. Це свідчить про зловживання агрономами господарств, які за рахунок використання гербіцидів полегшують працю на полях та знижують цим затрати господарства на розрахунки людської праці, навантажуючи цим агроєкосистеми.

В Лозівському районі використовують пестицидні препарати користуючись промисловою класифікацією (таблиця 1). Ця класифікація передбачає розподіл пестицидів за призначенням, що забезпечує простоту роботи організації захисту рослин та агрономів підприємств.

Таблиця 1 Перелік пестицидних препаратів, що використовують в Лозівському районі, згрупованих за промисловою класифікацією

Найменування груп та назва пестициду	Форма внесення
<p>Протруйники</p> <p>Віта вакс Термінатор Рак сіл Преміс Марс-1 Формалін</p>	Обробка установкою ПС-10
<p>Десиканти</p> <p>Торнадо Реглон</p>	Аерообробка АН-2
<p>Інсектициди</p> <p>Децис 2 5 % Карате Фюрі Рубіж Фостак</p>	Обприскуванням
<p>Гербіциди</p> <p>Хернес Іллоксан Дуал-Голд 2,4 Д 700 Естерон Гроділ Ультра Фюзілад Супер Дікопур Луверам</p>	Обприскуванням

Перелік пестицидних препаратів постійно змінюється, щороку до списку використовуваних препаратів потрапляють нові. Пестициди постійно удосконалюються, змінюються їх властивості, нові препарати стають менш токсичними та збільшується їх

коефіцієнт корисної дії. Заміна пестицидних препаратів в Лозівському районі на нові та вилучення з використання інших, викликана невідповідністю останніх санітарним нормам, які весь час змінюються; в силу перенасичення агроєкосистем токсичними речовинами, що містять пестицидні препарати та продуктами їх розпаду. Важливу роль в відмові від препарату господарств району відіграє звикання шкідників та бур'яну до відповідного пестициду, внаслідок чого продуктивність дії препарату знижується. Тому господарства вимушені використовувати інші пестицидні препарати.

Препарати, які використовують в господарствах Лозівського району відносяться до III та IV класів небезпечності, тобто до мало небезпечних та помірно небезпечних. Препарати, що не відповідають цим критеріям вилучаються з користування. В таблиці 2 наведено пестицидні препарати, які були вилучені з використання, та ті, які використовують вперше в Лозівському районі. Всі вони мають сертифікат відповідності. Найбільше в Лозівському районі було використано протруйників.

Таблиця 2 Заміна гербіцидних препаратів на більш небезпечні в господарствах Лозівського району

Препарати, що застосовують в районі вперше		Гербіциди, що вилучені з використання в районі
Назва препарату	Класифікаційна група	
Харнес	Гербіцид	Агрон
Іллоксан	Гербіцид	Біфор
Дуал-Голд	Гербіцид	Карібу
Естерон	Гербіцид	Дікамін
Гроділ Ультра	Гербіцид	Дезормон
Фюзілад Супер	Гербіцид	Ковбой
Дікопур	Гербіцид	Прімекстра
Луверам	Гербіцид	Буріфен
Марс-1	Протруйник	Ацетат
Торнадо	Десикант	

Обробка сільськогосподарських угідь району проводиться пестицидами, що мають рідкий стан: суспензії, водорозчинні гранули, водні розчини, емульсії, лише протруйники мають препаративну форму у вигляді змочувальних гранул. Форма препарату обумовлює спосіб обробки угідь. Це переважно обприскування розчинами, які гарно утримуються на поверхні рослин. Негативний ефект даного виду внесення пов'язаний з потраплянням пестицидів в ґрунт та просочуванням в нього, що завдає шкоди в наслідок забруднення продуктами розпаду пестицидів або токсичними речовинами, що містяться в препаратах.

У Лозівському районі використовують два методи обприскування наземний та авіаційний. Авіаційний метод внесення пестицидів значно економить час та кошти внаслідок однорідності крапель за розміром, що зменшує витрату пестициду, але збільшується факел віднесення вітром, тому краще застосовувати цей метод під час штилю. В районі практикується застосування методів обробки угідь, що зменшують пестицидне навантаження на середовище. До них відносяться стрічкове і малооб'ємне внесення пестицидів, застосування мінімальних норм внесення пестицидних препаратів. Також використовують додаткові підходи, що дозволяють зменшити норми внесення пестицидів як застосування агротехнічних прийомів, чергування пестицидних препаратів по внесенню, механічні та фізичні методи, за рахунок нових сортів, які більш стійкі до шкідників і хвороб рослин. Велику роль відіграє також забезпеченість господарств технікою для обробки сільськогосподарських угідь пестицидами та її оновлення.

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ ВЭЖХ/ДМД-МС-МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТРОНИДАЗОЛА

Шкарлат Г. Л., Клименко Л. Ю., Шовковая З. В., Костина Т. А.

Національний фармацевтичний університет, lina_klimenko@nuph.edu.ua

Метронидазол – лекарственный препарат из группы 5-нитроимидазолов, широко используемых для лечения инфекционных заболеваний, вызываемых трихомонадами, лямблиями, лейшманиями, амебами, характеризующийся длительным периодом полувыведения из организма [1, 2].

Целью данной работы стала разработка ВЭЖХ/ДМД-МС-методики количественного определения метронидазола.

Подобраны условия хроматографирования и детектирования метронидазола методом ВЭЖХ/ДМД-МС:

- прибор – Agilent 1260 Infinity HPLC System;
- объем вводимого раствора – 2 мкл;
- колонка – $\varnothing 4,6 \times 150$ мм, обращенная фаза Inertsil ODS-3 C18, 100 Å, 5 мкм;
- температура – 40°C;
- элюент А – H_2O – 0,1% HCOOH ;
- элюент Б – CH_3CN – 0,1% HCOOH ;
- поток – 400 мкл/мин.;
- градиент – линейный от 5% до 100% элюента Б за 10 мин.;
- детектор: диодно-матричный – t_R составляет 4,57 мин., детектирование проводят при $\lambda = 277$ нм; одноквадрупольный масс-спектрометр Agilent 6120 (источник ионов – API-ES; полярность – позитивная, режим SIM) – t_R составляет 4,73 мин., детектирование проводят при $m/z = 171$ а. е. м. (напряжение на дефрагментаторе 100 В).

Проведена валидация [3] разработанной методики с использованием модельных растворов в вариантах метода калибровочного графика и метода стандарта по таким параметрам, как стабильность, специфичность/селективность, линейность, правильность, сходимость и внутрилабораторная прецизионность, исходя из того, что неопределенность количественного определения метронидазола в модельных растворах Δ_{As}^{model} незначима по сравнению с полной неопределенностью результатов анализа $\Delta_{As} = 20\%$. Диапазон применения методики 1 – 7 мкг/мл (25 – 175% в нормализованных координатах); количество концентрационных уровней $g = 7$ с постоянным шагом 25%; за 100% принимали концентрацию метронидазола в растворе, обеспечивающую соотношение «сигнал/шум» на уровне 40.

Суммарные результаты валидации позволяют говорить об удовлетворительности валидационных параметров, что дает возможность рекомендовать разработанную методику к дальнейшему применению в аналитической токсикологии с целью разработки методик анализа биологических объектов на содержание в них метронидазола.

1. Sobel R., Sobel J. D. Metronidazole for the treatment of vaginal infections // Expert. Opin. Pharmacother. – 2015. – Vol. 16, Issue 7. – P. 1109 – 1115.

2. Nitroimidazoles: Chemistry, Pharmacology, and Clinical Application / ed. By A. Breccia, B. Cavalleri, G. E. Adams. – New York: Plenum Press, 1982. – 214 p.

3. Клименко Л. Ю. Комплексний підхід до розробки та валідації методик кількісного визначення аналітів у біологічних рідинах в хіміко-токсикологічному аналізі: дис. ... докт. фарм. наук. – Х., 2015. – 816 с.

РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ ГРХ/ПІД-МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ СЕKNІДАЗОЛУ В СЕЧІ

Шовкова О. В., Клименко Л. Ю., Шовкова З. В., Яременко В. Д.

Національний фармацевтичний університет, lina_klimenko@nuph.edu.ua

Газорідинна хроматографія (ГРХ) з різними типами детектування широко використовується в судово-токсикологічному аналізі для скринінгових та підтверджуючих досліджень [1, 2]. Дані про застосування газорідинної хроматографії з полум'яно-іонізаційною (ПІД) детекцією для визначення секнідазолу в аналітичній токсикології відсутні.

Секнідазол є одним з похідних 5-нітроімідазолу, який характеризується тривалим періодом напіввиведення [3, 4] і широко використовується для лікування протозойних захворювань [5, 6].

Ми розробили ГРХ/ПІД-методику кількісного визначення секнідазолу і показали можливість її застосування в аналітичній токсикології [7].

Метою даної роботи є застосування описаної ГРХ/ПІД-методики для кількісного визначення секнідазолу в сечі з використанням різних способів пробопідготовки та проведення її валідації за зразками матриці у варіанті методу калібрувального графіка (МКГ).

Пробопідготовку сечі здійснювали трьома способами:

1) із застосуванням рідинно-рідинної екстракції органічними розчинниками, що не змішуються з водою – підкислення 6 моль/л розчином хлоридної кислоти до рН = 2; екстракційна очистка хлороформом при рН = 2; висолювання за допомогою амоній сульфату; нейтралізація до рН = 7 за допомогою 25% розчину амоніаку; екстракція сумішшю хлороформ–ізопропанол (8:2) при рН = 7;

2) із застосуванням рідинної екстракції амфифільними розчинниками – підкислення 6 моль/л розчином хлоридної кислоти до рН = 2; екстракція ізопропанолом при рН = 2; висолювання за допомогою амоній сульфату;

3) із комбінованим застосуванням рідинної екстракції органічними розчинниками, що не змішуються з водою, та амфифільними розчинниками – підкислення 6 моль/л розчином хлоридної кислоти до рН = 2; екстракційна очистка хлороформом при рН = 2; екстракція ацетонітрилом при рН = 2; висолювання за допомогою амоній сульфату.

Додаткове очищення проводили методом тонкошарової хроматографії. Всі способи є ефективними за ступенем ізолювання (на рівні 90%) і можуть бути використані в судово-токсикологічних лабораторіях відповідно до наявності реагентів.

Кількісне визначення секнідазолу в отриманих органічних екстрактах проводили методом ГРХ/ПІД: HP 6890 Hewlett Packard; HP-1 Ø0,32 мм × 30 м, 0,25 мкм; термостат – 70°C (3 хв.), 40°C/хв. до 180°C (2 хв.), 40°C/хв. до 250°C (3 хв.); інжектор – 280°C; детектор – 280°C; об'ємна швидкість газу-носія (гелій) – 1,5 мл/хв.; розділення потоку – 1:2.

Хроматографічні умови було підібрано для визначення секнідазолу методом ГРХ з використанням полум'яно-іонізаційного детектування з програмованою зміною температури при аналізі від 70°C до 250°C. Час утримування для секнідазолу становить 8,97 хв. Для доказу можливості застосування пропонованих методик в подальшому аналізі було проведено їх валідацію у варіанті МКГ. Такі валідаційні параметри, як стабільність, специфічність, ступінь ізолювання, лінійність, правильність і прецизійність було оцінено за допомогою калібрувальних та модельних зразків.

В результаті роботи нами запропоновано три ГРХ/ПІД-методики визначення секнідазолу в сечі. Всі запропоновані методики характеризуються прийнятними параметрами лінійності, *within-run* і *between-run* правильності та прецизійності.

1. Clarke's analysis of drugs and poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material / ed. by A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop: 4th ed. – London: Pharmaceutical Press, 2011. – 2609 p.
2. Clarke's Analytical Forensic Toxicology / ed. by S. Jickells, A. Negrusz. – London: Chicago: Pharmaceutical Press, 2008. – 648 p.
3. Videau D., Niel G., Siboulet A., Catalan F. Secnidazole. A 5-nitroimidazole derivative with a long half-life // Br. J. Vener. Dis. – 1978. – Vol. 54, Issue 2. – P. 77 – 80.
4. Symonds J. Secnidazole – a nitroimidazole with a prolonged serum half-life // J. Antimicrob. Chemother. – 1979. – Vol. 5, Issue 4. – P. 484 – 486.
5. Pasupuleti V., Escobedo A. A., Deshpande A., Thota P., Roman Y., Hernandez A. V. Efficacy of 5-nitroimidazoles for the treatment of giardiasis: a systematic review of randomized controlled trials // PLOS Negl. Trop. Dis. – 2014. – Vol. 8, Issue 3. – e2733.
6. Thulkar J., Kriplani A., Agarwal N. A comparative study of oral single dose of metronidazole, tinidazole, secnidazole and ornidazole in bacterial vaginosis // Indian J. Pharmacol. – 2012. – Vol. 44, Issue 2. – P. 243 – 245.
7. Development and validation of GLC/FID- and GLC/MS-procedures of secnidazole determination by the method of additions / O. V. Shovkova, L. Yu. Klimenko, Z. V. Shovkova, M. O. Savchenko // J. Org. Pharm. Chem. – 2018. – Vol. 16, Issue 64. – P. 15 – 22.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВОЛОГИ, КРОХМАЛЮ ТА СОЛІ В КОВБАСАХ ТМ «ДМИТРУК»

Юрченко О.М., Сабанюк А.Ю.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
Yurchenko.oksana@eenu.edu.ua

Варені ковбаси – це продукти, виготовлені з м'ясного фаршу з сіллю і спеціями, в оболонці і піддані термічній обробці або ферментації до готовності до вживання. Вони займають велику питому вагу в харчуванні населення і відносяться до числа найбільш поширених видів м'ясопродуктів.

Залежно від гатунку м'яса ковбасні вироби підрозділяють на вищий, 1, 2 і 3-й гатунки. За рецептурою і особливостями виробництва ковбасам привласнюють відповідні найменування. Для багатьох видів гатунков ковбаси відповідає гатунку жилованої яловичини, хоч є і винятки.

Основою фаршу для більшості варених ковбас є яловичина і свинина. Крім того, додають шпик, який створює певний малюнок фаршу на розрізі ковбас. Допускається додавання крохмалю, пшеничного борошна, поліфосфатів, харчової світлої плазми, молочного білка, знежиреного молока і сиру. Крохмаль і поліфосфати, які додають в ковбаси низьких гатунків, підвищують здатність фаршу поглинати і утримувати вологу.

Напівкопчені ковбаси – це ковбаси в оболонках, які в процесі виготовлення піддаються осадженню, обсмажуванню, варінню, гарячому коптінню і сушінню. Вони мають специфічний запах копчень і прянощів, приємний, трохи гострий і солонуватий смак. Батони відрізняються незначною зморшкуватістю.

Варено-копчені ковбаси – це вироби з фаршу в оболонках, що піддаються осадженню, копченню, варці, вторинному копченню і сушінню. В рецептуру ковбас вищого гатунку входить переважно жиловане яловиче м'ясо, 1-го гатунку - напівжирна свинина і свинячий шпик. При виготовленні ковбас низьких сортів додатково використовують м'ясну обрізь, м'ясо свинячих і яловичих голів, білковий стабілізатор, крохмаль або пшеничне борошно. Для надання пластичності і ніжної консистенції у фарш цих ковбас вводять достатню кількість шпика, оскільки при малому вмісті жиру і значних втратах вологи напівкопчені ковбаси виходять сухими і позбавленими смаку. При формуванні ж рисунку використовують не хребтовий шпик, який оплавляється при нагріванні, а свинячу грудинку з рівномірними

прошарками м'яса. Подрібнені і витримані в посолі свинину і яловичину в кутері не обробляють, а вдруге подрібнюють на вовчку. Ковбасний фарш, складений за рецептурою (воду в фарш не додають), шприцюють в оболонку щільно, щоб при подальшій обробці всередині батону не утворювалися пустоти. Після цього батони витримують на рамах в підвішеному стані для додаткового ущільнення фаршу (осадження). Обжарюють ковбаси при температурі трохи нижчій, ніж для варених. Зварену ковбасу охолоджують протягом 2-3 год. при температурі не вище 20° С, а потім відправляють на коптіння гарячим димом при температурі 35-50°С протягом 12-24 год. Ковбаси сушать для досягнення необхідної вологості і консистенції.

Ковбаси займають велику питому вагу в харчуванні населення і відносяться до числа найбільш поширених видів м'ясопродуктів. На сьогодні існує великий асортимент копчених ковбас, проте не всі вони відповідають нормам стандарту та якості їх не завжди є задовільною. Тому дослідження даної продукції є актуальним в даний час. Метою нашої роботи є дослідження вмісту крохмалю, води та кухонної солі в даній продукції.

Досліджували ковбаси ТМ «Дмитрук» (виробничі потужності у хуторі Всеволодівка Луцького району Волинської області), які були придбані в торговій мережі. Дослідження проводили в лабораторії кафедри аналітичної хімії та екотехнологій.

Визначення води. Проводили згідно ГОСТ 9793-74 [1]. Зразок масою 3 г висушували в сушильній шафі при температурі 150±2°С у бюксі з піском та короткою скляною паличкою протягом 1 год.

Визначення вмісту кухонної солі. Проводили згідно ГОСТ 9957-73 [2]. Водну витяжку 5 г подрібненої проби у 100 см³ дистильованої води (час настоювання 40 хв) фільтрували через паперовий фільтр. 5-10 см³ фільтрату переносили у конічну колбу і титрували 0,05 М розчином Аргентум нітрату в присутності 0,5 см³ 1 % розчину Калій біхромату до появи оранжевого забарвлення. Масову частку Натрій хлориду (X) у % визначали за формулою:

$$X = (0,00292 \cdot K \cdot V \cdot 100 - 100) / (V_1 m),$$

де 0,00292 - кількість Натрій хлориду, г, еквівалентна 1 см³ 0,05 М розчину Аргентум нітрату; K - поправка до титру розчину Аргентум нітрату; V - кількість розчину Аргентум нітрату, витраченого на титрування досліджуваного розчину, см³; V₁ - кількість водної витяжки, взята для титрування, см³; m – маса наважки, г.

Визначення вмісту крохмалю. Проводили згідно ГОСТ 10574-91 [3]. При якісному визначенні краплю розчину Люголя наносили на свіжий розріз ковбаси. Поява синього чи чорно-синього забарвлення свідчить про присутність крохмалю в зразку.

Для кількісного визначення 20 г проби поміщали в конічну колбу на 250 см³, приливали невеликими порціями 80 см³ 10 % розчину хлоридної кислоти і кип'ятили зі зворотним холодильником 15 хв, охолоджували до кімнатної температури, вміст переносили в мірну колбу ємністю 250 см³, доводили до мітки дистильованою водою, перемішували і фільтрували через паперовий фільтр.

25 см³ фільтрату вносили в мірну колбу на 50 см³, додавали краплю фенолфталеїну та нейтралізували 10% розчином Натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, додавали 10 % розчин хлоридної кислоти до зникнення забарвлення і ще 2-3 краплі до слабокислої реакції розчину. Для освітлення гідролізату та осадження білків додавали по 1,5 см³ 15 % розчину жовтої кров'яної солі та 30 % розчину Натрій сульфату. Доводили дистильованою водою до мітки, перемішували, фільтрували через паперовий фільтр.

10 см³ фільтрату (в контрольному досліді – 10 см³ дистильованої води) вносили в мірну колбу місткістю 100 см³, додавали 20 см³ рідини Фелінга, перемішували, кип'ятили 3 хв, охолоджували, доводили об'єм до мітки дистильованою водою, перемішували і давали осісти Купрум (І) оксиду, що випав. 20 см³ відстояної рідини вносили в колбу на 100-200 см³, додавали 10 см³ 30 % розчину Калій йодиду та 10 см³ 25 % сульфатної кислоти. Жовтувато-коричневий від виділеного йоду розчин зразу титрували 0,1 М розчином Натрій тіосульфату до слабо жовтого забарвлення. Додавали 1 см³ 1 % розчину крохмалю в насиченому розчині

Натрій хлориду і титрували повільно до повного зникнення синього забарвлення розчину. Проводять титрування контрольного розчину.

Об'єм V , см^3 0,1 М розчину Натрій тіосульфату

$$V = K \cdot (V_0 - V_1) \cdot 100 / 20,$$

де K – поправка до титру 0,1 М розчину Натрій тіосульфату; V_0 та V_1 – об'єми 0,1 М розчину Натрій тіосульфату, витрачені на титрування контрольного та досліджуваного розчинів відповідно, см^3 ; 100 - розведення гідролізату після кип'ятіння, см^3 ; 20 – об'єм титрованого розчину, см^3 .

За таблицею визначали відповідну цьому об'єму масу крохмалю m в мг та виражали в г.

Масову частку крохмалю X , % визначали за формулою

$$X = 250 \cdot 50 \cdot 100 \cdot m / 25 \cdot 50 \cdot 10 = 250 \cdot m,$$

де 250 – об'єм гідролізату, см^3 ; 25 - розбавлення гідролізату для нейтралізації та осадження білків, см^3 ; 50 – розбавлення гідролізату після нейтралізації та осадження білків, см^3 ; 20 – маса продукту для дослідження, г; 10 - об'єм гідролізату для кип'ятіння, см^3 .

За кінцевий результат всіх аналізів приймали середнє арифметичне значень двох паралельних вимірювань, якщо розбіжність між ними не перевищує 10%.

Досліджували наступні копчені ковбаси:

Результати фізико-хімічних досліджень подано в таблиці:

Показники	Масова частка вологи, %		Масова частка кухонної солі, %		Масова частка крохмалю, %	
	Норма	Експеримент	Норма	Експеримент	Норма	Експеримент
Ковбаси варені						
Ковбаса варена “Старокиївська” І сорт	Не більше ніж 74%	59,2	Не більше ніж 2,5%	1,7	Не більше ніж 4%	Не виявлено
Ковбаса варена “З молоком преміум” І сорт		64,5		1,6		Не виявлено
Ковбаса варена “Фірмова” І сорт		72,0		1,8		2,9
Ковбаси варені						
Ковбаса в/к “Московська” в/с	Не більше ніж 45%	44,0	Не більше ніж 5,0%	3,0	Не передбачено	Не виявлено
Ковбаса н/к “Львівська” в/с	Не більше ніж 45%	43,2	Не більше ніж 3,5%	2,7		
Ковбаса н/к “Дрогобицька” в/с	Не більше ніж 64%	63,1	Не більше ніж 3,5%	2,8		
Сосиски, сардельки						
Сардельки “Домашні” І сорт	Не більше ніж 74%	63,7	Не більше ніж 2,5%	2,0	Не більше ніж 4%	1,5
Сардельки “Соковиті” І сорт		65,2		2,2		1,4
Сосиски “Елітні з сиром” І/с		63,9		1,8		2,0
Сосиски “Апетитні” І/с		70,5		2,0		2,3

Як видно з досліджень, за масовими часток вологи, кухонної солі та крохмалю всі досліджені ковбаси відповідають нормам. Результати дослідження свідчать про високу якість даної продукції.

- ГОСТ 9793-74. Продукты мясные. Методы определения влаги.
- ГОСТ 9957-73 Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины и говядины. Методы определения хлористого натрия.
- ГОСТ 10574-91 Продукты мясные. Методы определения крахмала.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПІВ СИСТЕМИ НАССР У СФЕРІ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ МОЛОЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.

Національний університет водного господарства та природокористування

tehnich-college@gmail.com

Сьогодні міжнародні організації та асоціації з виробництва продуктів харчової промисловості, для забезпечення належного рівня якості та безпеки продукції, передбачають застосування на підприємствах системи аналізу ризиків і критичних контрольних точок (Hazard Analysis and Critical Control Points – НАССР) [1].

Дана система є ефективним інструментом з профілактичним характером і структурованим підходом до управління безпекою харчових продуктів, що дозволяє визначати потенційні області ризику і здійснювати контроль під час виробничого процесу на критичних етапах, що надає ряд переваг відносно застарілого підходу контролю якості кінцевої продукції.

Метою впровадження системи аналізу є запобігання завданню шкоди здоров'ю споживачів та економічних збитків виробнику, яка повинна бути досягнена шляхом забезпечення безпеки продуктів на виробництві, як на останній ланці перед споживачем, завдяки систематичному дотриманню основних принципів НАССР. Таким чином, яскравим пріоритетом при забезпеченні безпеки продукції є сфера впливу на здоров'я споживачів, що призвело до визнання в усьому світі системи як найефективнішого засобу запобігання захворюванням харчового походження.

Однак, у зарегламентованому системою підході ігнорується екологічна складова безпечності продукції, а передбачається тільки регулювання впливів середовища на продукцію в процесі виробництва без врахування зворотних процесів впливу виробництва на середовище, як виробниче так і навколишнє. Ми вважаємо, що такий підхід є недосконалим, адже він не враховує потреби екологічної підсистеми.

Таке судження не можна назвати суб'єктивним, аргументуючи його існуючими нормативно-правовими актами України. Визначення поняття критичної точки виробництва, яке є одним з фундаментальних в концепції НАССР має також і своє визначення у чинному українському законодавстві: «етапи чи операції в процесі виготовлення харчової продукції, проведення контролю під час яких запобігає можливості виробництва *неякісної чи небезпечної продукції*». В свою чергу до неякісної та небезпечної продукції, згідно закону відноситься: «продукція, яка не відповідає обов'язковим вимогам чинних в Україні нормативно-правових актів і нормативних документів щодо її *безпеки для життя і здоров'я людини, майна і довкілля*» [2].

Отже, вважаємо за потрібне дослідити можливості застосування принципів НАССР у сфері екологічної безпеки виробництва, зокрема для виробництва м'яких сирів у молочній галузі. З цією метою буде проведено визначення критичних точок контролю та їх критичних меж для виробництва домашнього сиру згідно з визначеними принципами, а також базуючись на цих принципах водночас буде визначено критичні контрольні точки, які дозволять забезпечити і безпеку виробництва продукції з врахуванням екологічної складової, із наступним аналізом отриманих результатів.

На першому етапі необхідно скласти загальну структурну схему процесу виробництва домашнього сиру. Для дослідження було обрано процес добування молочно-білкового концентрату з молочної сировини запропонований авторами у попередніх публікаціях, який передбачає сичужну та кислотну коагуляцію згустку та введення молочної сироватки, як реагенту для контролю параметрів технологічного процесу та підвищення виходу продукції (Рис.1).

Наступний етап передбачає дослідження та аналіз біологічних, фізичних та хімічних небезпечних факторів, які можуть виникати на різних стадіях виробничого процесу, а також визначення критичних точок контролю (КТК) шляхом методу «дерева рішень». Було

отримано одну КТК – стадію пастеризації молока, яка характеризується наявністю біологічних ризиків пов'язаних з вегетативними патогенними організмами. Саме на стадії пастеризації відбувається контроль вегетативних патогенів із попередніх стадій та відбувається усунення ризиків. Дана КТК була отримана виходячи із традиційних принципів, пропонуємо визначити додаткові КТК, які дозволять забезпечити безпеку виробництва з врахуванням екологічної складової.

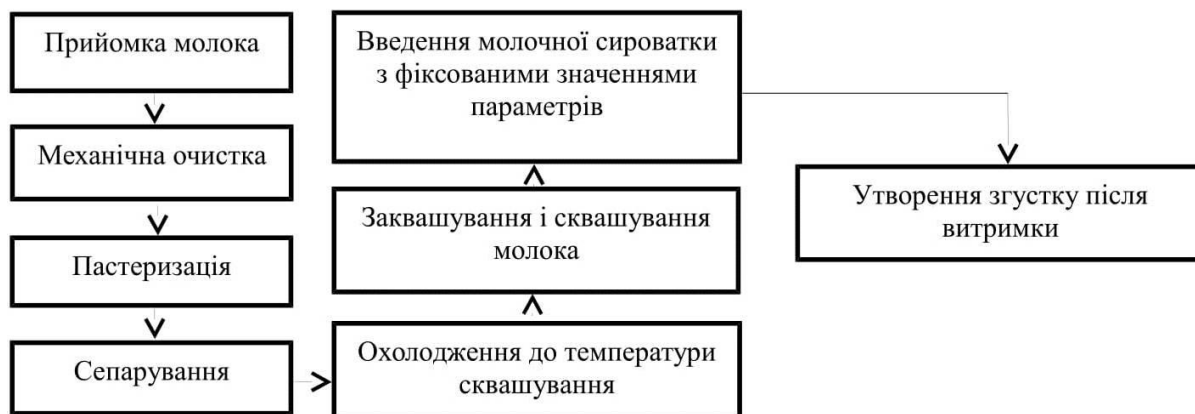


Рис.1. Структурна схема виробництва домашнього сиру

Пропонуємо вважати потенційно небезпечними факторами значення основних параметрів контролю на певних стадіях процесу, зокрема на стадіях охолодження, сквашування і заквашування (температура, час), введення молочної сироватки (рН, Eh, об'єм, час). Згідно з першим питанням «дерева цілей» на кожному з вказаних етапів ймовірність виникнення ризику є достатньою для запровадження заходів контролю. Адже недотримання зарегламентованих значень параметрів може призвести до значних порушень в процесах утворення згустку, а як наслідок призвести до утворення висококонцентрованих стічних вод з непередбаченим вмістом органічних речовин. Дотримання необхідних значень параметрів контролю, в свою чергу усуває ризики. Тому, пропонуємо вважати за КТК також і стадії охолодження, заквашування і сквашування та введення молочної сироватки, виходячи з міркувань екологічної безпеки виробництва.

Після визначення КТК необхідно встановити критичні межі та оптимальні значення параметрів контролю для усунення або скорочення до прийнятного рівня суттєвого небезпечного чинника (Табл.1).

Таким чином, згідно з принципами та правилами розробки плану системи НАССР було виділено одну КТК у виробництві домашнього сиру – стадію пастеризації, однак врахування потреб екологічної підсистеми та застосування вказаних принципів для забезпечення також і екологічної безпеки виробництва дозволило розширити кількість КТК до чотирьох. Отриманні КТК можуть бути враховані на наступних етапах розробки плану НАССР – формування систем моніторингу та коригувальних дій, заходів перевірки, тощо.

Отже, можна зробити висновки, що застосування принципів системи НАССР не тільки для виробництва безпечної продукції в контексті впливу на життя і здоров'я споживачів, але також і для реалізації екологічно безпечного виробництва має високий потенціал і дозволяє розширити критерії безпеки та якості продукції загалом.

Таблиця 1. Визначені критичні точки контролю та критичні межі

№	КТК	Ризики	Критичні межі
1	Пастеризація	Біологічні – вегетативні патогени	- температура згідно з термометром для повітря повинна бути не нижче 65,6 °С; - час витримки повинен складати не менше 30 хв; - індикаторний термометр для повітря повинен відображати температуру не менш ніж 68,3°С.
2	Охолодження до сквашування	Невідповідність значень температури сировини	- температура згідно з вбудованим термометром повинна стабілізуватись на рівні не вище 32°С.
3	Заквашування та сквашування	Невідповідність значень температури та часу сквашування сировини	- температура згідно з вбудованим термометром повинна стабілізуватись на рівні не вище 32°С; - час сквашування повинен бути не менше 3 годин.
4	Введення молочної сироватки	Об'єм сироватки, що вводиться; невідповідність значень рН, Eh та часу	- об'єм сироватки, що вводиться не має перебільшувати 2% від наявного об'єму сировини; - значення рН сироватки, що вводиться має бути не менше 4,4, але і не більше 4,6 од.; - значення Eh сироватки має бути не вищим за -100 мВ; - витримка сировини після введення сироватки має бути не менше 6 год.

1. Міжнародна асоціація виробників молочної продукції. Система аналізу ризиків і критичних контрольних точок ХАССП. – IDFA, вересень 2009. – 306 с.

2. Закон України від 14.01.2000 №1393-XIV. Про вилучення з обігу, переробку, утилізацію, знищення або подальше використання неякісної та небезпечної продукції.

3. Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю. Використання відходів виробництва м'яких сирів для підвищення виходу продукції// VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології.–Київ:КПІ.-11-13.04.2018 р.– с. 239.

4. Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю. Способи підвищення виходу продукції та екологічності у виробництві м'яких сирів//International research and practice conference Modern methodologies, innovations, and operational experience in the field of technical sciences. – Radom, Republic of Poland. – 27-28.12.2017. – 182-185 с.

ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТИЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК

Яцков М.В., Корчик Н.М., Кирилюк С.В.

Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, tehnich-college@nuwm.edu.ua

Відомо, що стічні води гальванічного виробництва (СВ ГВ) містять значну кількість органічних речовин, які впливають на якість очищення, швидкість проходження процесу, а також значно позначаються на основних параметрах очищення – рН, Eh, витратних коефіцієнтах. Тому дослідження процесів очищення СВ ГВ від органічних домішок є актуальною задачею.

Як описано авторами у роботі [1], СВ ГВ є концентрованими розчинами (загальна концентрація електролітів $m \geq 0,02$ моль/дм³), які слід розділяти за категоріями, що враховують не лише основні властивості (кислі, лужні, тощо), а й між компонентні взаємодії та властивості розчину з точки зору здатності основних компонентів до гідратації (позитивний, негативний) та структури водної системи (впорядкована, невпорядкована).

Таким чином, у роботі представлені результати проведених досліджень, метою яких було визначення технологічного процесу очищення категорії стоків, концентрованих СВ ГВ, які містять органічні речовини. До такої категорії відносимо металовмісні лужні стічні води від операцій покриття та підготовки поверхні. Крім того, у роботі представлені результат досліджень використання відповідної категорії СВ ГВ як хімічних реагентів.

Дослідження металовмісних лужних концентрованих стічних вод проводили на прикладі потоку від операцій знежирення. Дана категорія стічних вод характеризується, як концентрована за співвідношенням розчинних солей, а також наявністю значної кількості органічних домішок, зокрема ПАР, тому вони характеризуються невпорядкованою структурою водної системи (переважають йони з негативним типом гідратації) [2]. Відтак, при очищенні, для даної категорії СВ ГВ доцільним є застосування методу хімічного співосадження.

Методом очищення СВ ГВ від органічних домішок послуговуємося найпоширенішим – реагентним із застосуванням залізо- та алюмінієвмісних коагулянтів: використовували солі таких багатовалентних металів, як Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} (реагенти $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$).

У разі залучення неорганічних коагулянтів найважливішою умовою є забезпечення доцільного значення рН, за якого проходить формування пластівців коагулянту. При цьому, діапазон доцільних значень рН залежить від аніонного складу стічної води та встановлюється експериментально.

Гідролітичне осадження сполук $Al(OH)_3$ та $Fe(OH)_2$ зумовлює вияв їхньої здатності до утворення малорозчинних з'єднань з неорганічними аніонами (фосфатними, сульфатними тощо) та аніонами органічних кислот (оцтової, лимонної, фенолом тощо).

Утворення міцних хімічних сполук йонів Алюмінію та Феруму із зазначеними вище речовинами спричиняє зміну доцільного значення рН під час осадження гідроксидів. З огляду на це окреслюється необхідність проведення додаткових досліджень для обчислення доцільного значення рН у ході очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок із застосуванням коагулянтів і флокулянтів. Визначення доцільних параметрів очищення ґрунтується на оперуванні даними потенціометричного титрування.

На сьогодні розроблено способи глибокого очищення від органічних домішок шляхом сорбції або деструкції на поверхні свіжоутворених пергідроксокомплексів Феруму (II) в лужному середовищі. Тому для підвищення ефективності очищення до стічної води додавали гідроген пероксид.

За результатами аналізу кривих потенціометричного титрування, дійшли висновку, що для підвищення ефективності обробки доцільним є введення пероксиду водню за значенням $pH \leq 5$. Також встановлено, що застосування в якості коагулянту Ферум (III) хлориду замість

Ферум (II) сульфату забезпечує зменшення витрати реагенту для регулювання рН, через більший ступінь гідролізу.

Далі, у результаті досліджень визначено основні параметри обробки металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок за допомогою залізовмісного коагулянту, шляхом реалізації сукупності нижче вказаних операцій:

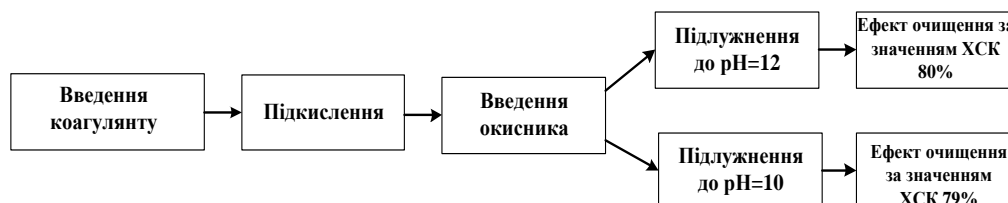


Рис. 1 Структурна схема досліджень із використанням залізовмісного коагулянту очищення металовмісних лужних стічних вод від операцій підготовки поверхні від органічних домішок.

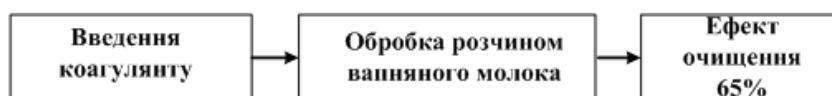


Рис. 2 Структурна схема досліджень із використанням ферумовмісного коагулянту очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок

За даними проведеного дослідження можна зробити висновок про те, що введення додатково окисника (гідроген пероксиду) уможливило збільшення ефекту очищення за значенням ХСК від 65 до 80%.

Також було проведено дослідження процесу очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок за допомогою алюмінієвого коагулянту ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

В разі очищення на основі алюмінієвмісного коагулянту спостережено істотне розширення інтервалу доцільних значень рН, особливо, в бік низьких значень. Оскільки пентагідроксохлорид алюмінію має меншу кислотність, він придатний для очищення вод із невеликим лужним резервом. Шляхом пробного коагулювання встановлено, що відбувається утворення зависі із коагульованих часточок за рН 8,5–7,5. Для підвищення ефективності поділу утвореного зависі, додавали металосилікат натрію і флокулянт. Унаслідок виконання вищевказаних операцій ефект очищення за значенням ХСК склав 60%.

У результаті проведених досліджень отримано основні параметри обробки металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження за допомогою алюмінієвмісного коагулянту за реалізації нижченаведених операцій:

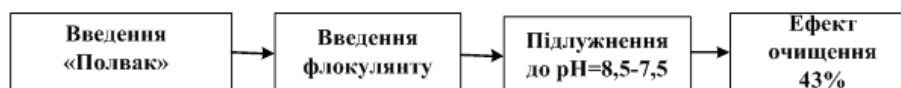


Рис. 3 Структурна схема досліджень першої серії (з використанням алюмінієвмісного коагулянту) очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок

Рис. 4 Структурна схема досліджень другої серії (з використанням алюмінієвмісного коагулянту) очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок.



На основі аналізу результатів проведених досліджень можна зробити висновок, що для очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні найбільш доцільно брати ферумвмісний коагулянт (Fe_2SO_4) разом з окиснювачем (H_2O_2); крім того, регулювання рН із застосуванням сульфатної кислоти і розчину вапняного молока дає змогу забезпечити додатковий ефект окислення і коагуляції відповідно.

Розподіл СВ ГВ на окремі потоки уможливорює на ґрунті властивостей міжкомпонентної взаємодії зменшити витрати реагентів та оперувати окремими потоками в якості реагентів [3,4].

Відтак, далі представлено результати досліджень застосування категорії металовмісних лужних стічних вод від операцій покриття та підготовки поверхні, як реагентів. Відповідно до цього, запропоновано наступні можливі схеми:

1) металовмісні кислі стічні води після підготовки поверхні з показниками рН $-1,5 \div +1,5$ та Eh $+600 \div +1110$ мВ застосовують для очищення лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (знежирення) з рН $10 \div 12$ та Eh $-200 \div -300$ мВ до досягнення рН $3 \div 4$ та Eh $+300 \div +330$ мВ.

Використання як хімічного реагенту кислих стічних вод після підготовки поверхні, що вміщують йони металів, дає змогу забезпечити доцільні умови окислення органічних сполук і їхнього подальшого вилучення з лужних стічних вод після операцій знежирення. А саме, за умов – рН $2,9 \div 4$ та Eh $+0,2 \div +0,3$ В; за рахунок вмісту в якості каталізаторів йонів металів змінної валентності (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} та інші), у вказаному інтервалі рН, окислення органічних речовин може супроводжуватись сорбцією проміжних і кінцевих продуктів реакції на гідроксокомплексах металів, які утворюються за рН $>3,5$, що додатково знижує їх вміст на 15–30% у процесі окислення, таким чином досягаючи доцільних умов очищення;

2) кислі стічні води після підготовки поверхні, що вміщують йони купруму, використовують в якості хімічного реагенту для очищення лужних стічних вод після операцій проявлення фоторезисту до досягнення рН 6 та Eh $+0,6$ В.

Змішування вищезгаданих категорій у співвідношенні 4:1 забезпечує їхнє сумісне очищення. Подальше збільшення об'єму кислих стічних вод призводить до більш повного окислення органічних домішок (кислі розчини містять сильні окислювачі), але збільшення концентрації йонів купруму. Із проведених досліджень також зрозуміло, що процес сумісного знешкодження за рахунок утворення металоорганічних сполук та окислення, можливо контролювати за показниками рН та Eh. Найбільш ефективним є перебіг процесу за значень Eh $+0,6$ В, рН 6, що відповідає теоретичним розрахункам, наведеним у формі діаграм Пурбе [5]. Очищення в лужному середовищі кислих стічних вод, що вміщують комплексні сполуки, не завжди ефективне, оскільки йони купруму в персульфатних розчинах утворюють тетраамінокомплекси, що перешкоджає повному їхньому виділенню.

Таким чином, запропонована у роботі технологія та параметри очищення концентрованих СВ ГВ від органічних домішок дозволяють отримати ступінь очищення до 80% (за значенням ХСК), а використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод зумовлює зменшення витрати товарного реагенту на 40%.

1. Кирилюк С.В. Гальваностоки – як реагенти в технології очищення рідких металовмісних відходів/ С.В. Кирилюк // збірник наукових праць VI міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20–22 квітня 2016р., Київ, Україна – Київ:КПІ, 2016 – С.174.

2. Мищенко К.П. Химические реактивные процессы динамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий—СПб. : Химия, 1976.—327 с.

3. Миронова В.А. Термодинамическая оптимизация химических процессов / В.А. Миронова // Химическая промышленность. — 1991. — №1. — С. 54—56.

4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. — М. : АН СССР, 1957. — 182с.

5. Слейбо У. Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. — М. : Мир, 1979. — 552 с.

ОРГАНІЗАЦІЯ ГАЛЬВАНІЧНОЇ ДІЛЯНКИ З КОМПОНУВАННЯМ ТИПОВИМИ СПЕЦІАЛІЗОВАНИМИ МОДУЛЯМИ

Яцков М. В., Корчик Н. М., Хома К. М.

Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, tehnich-college@nuwm.edu.ua

Головною специфікою гальванічного виробництва є застосування суто хімічних технологій. Екологічна небезпека гальванічного виробництва полягає у наявності в стічних водах в розчиненому вигляді іонів хрому, нікелю, кобальту, купруму, цинку і інших хімічних з'єднань, які володіють високим токсичним, канцерогенним, імуногенним впливом. Причина негативного впливу гальванічного виробництва на навколишнє середовище полягає в тому, що на переважній більшості підприємств в технологічних процесах нанесення покриттів корисно витрачається тільки 10-30% солей важких металів, інша ж частина при незадовільній роботі очисних споруд потрапляє в навколишнє середовище.

Ускладнення в екологічному та ресурсозбереженні починається в гальванотехніці. Однією з найважливіших початкових умов оптимізації гальванічного виробництва є зменшення витрат хімікатів на вході і менше отрут на виході процесу [1].

Метою даних пропозицій є компонування гальванічних ліній типовими спеціалізованими модулями. Кожен типовий технологічний модуль включає, крім основної ванни, ванну промивки і ванни для локального знежирення та вилучення металу і інших токсичних речовин. В результаті виконаних операцій формування стоків за об'ємом та складом починається ще в процесі нанесення покриття, а малі концентрації в обсязі стоків, що надходять на водоочисне обладнання дозволяє їх подальше скидання в загальноміську каналізацію[3]. Розробка пропозицій здійснювалася на основі науково-технічної інформації, що включає довідники, технологічні регламенти та дані паспортів на окремі технологічні операції.

Застосовувана технологічна схема підготовки поверхонь, що складається з операцій знежирення, травлення, декапірування і двох ванн холодної промивки, замінюється схемою (див. рис.1. ділянка 1), що складається з операцій знежирення і травлення і трьох (чотирьох) ванн промивок.[2] У запропонованій схемі виключена операція декапірування, яку можна замінити одним травленням. Таким чином, скорочується число операцій. Після знежирення перед обробкою в кислих розчинах необхідно застосовувати не менше ніж двоступеневу промивку. В межах даної гальванічної ділянки 1 слід застосовувати повторне використання промивної води, тобто оброблену воду після однієї операції направляють на промивку після другої операції. Наприклад, відпрацьована промивна вода з ванни промивання деталей після травлення може бути використана (в якості свіжої) у ваннах першої промивки після операцій знежирення.

Важливе значення для забезпечення якості покриттів має температурний режим, що підтримується у ваннах з технологічними розчинами і водою промиванням. Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 1 представлений на рис. 1.

При проведенні аналізу роботи технологічних ванн операцій нікелювання (ванна покриття нікель-кобальт, ванна хімічного нікелювання, ванна електрохімічного нікелювання) з урахуванням вимог до покриттів, особливостей конфігурації деталей, а також матеріалу поверхні, що покривається, запропонована схема нікелевих покриттів (див. рис. 1, ділянка 2), яка включає ванни хімічного і електрохімічного нікелювання. При цьому, виключення ванни нікель-кобальт забезпечує можливість об'єднаного промивання [2].

Електроліти (розчини нікелювання) є найбільш складними в експлуатації. У зв'язку з цим, ванни нікелювання обов'язково повинні бути забезпечені локальними циклами очистки - рекуперації. Основним принципом запропонованої очистки є знежирення з рекуперацією нікелю з концентрованих розчинів технологічних ванн хімічного і електролітичного нікелювання відразу ж після основного процесу шляхом відновлення іонів нікелю на катоді. Таким чином, після рекуперації нікелю з розчинів отриманий осад, промивається водою і

направляється в сушильну шафу для отримання металу в формі порошку. Для зручності експлуатації зазначені ванни розміщені згідно з рис. 1.

Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 2 представлений на рис.1.

Наступна розглянута ділянка 3 (рис. 1) включає операції хромування і анодування (оксидування) кольорових металів. При цьому передбачені ванни спільного промивання деталей і ванна взаємного знешкодження технологічних розчинів від цих операцій (згідно з розробленою технологією в цю ванну додатково вводиться залізовмісний реагент). Також необхідно на даній Ділянці передбачити ванну вловлювання для розчинів хромування, воду з якої використовують для приготування електроліту хромування.

Оптимальний температурний режим для ванн ділянки 3 представлений на рис. 1.

З метою зменшення витрати води на промивку і забезпечення ефективних умов; для знешкодження хімічних компонентів передбачені також спеціальні схеми промивок (промивання з паралельним або комбінованим рухом води) [3].

Таким чином ділянка підготовки поверхонь, ділянка нікелювання, ділянка хромування і анодування є основою для формування типового технологічного модуля, який передбачає крім основної ванни, ванну промивки і ванни для локального знешкодження і вилучення металу та інших токсичних речовин.

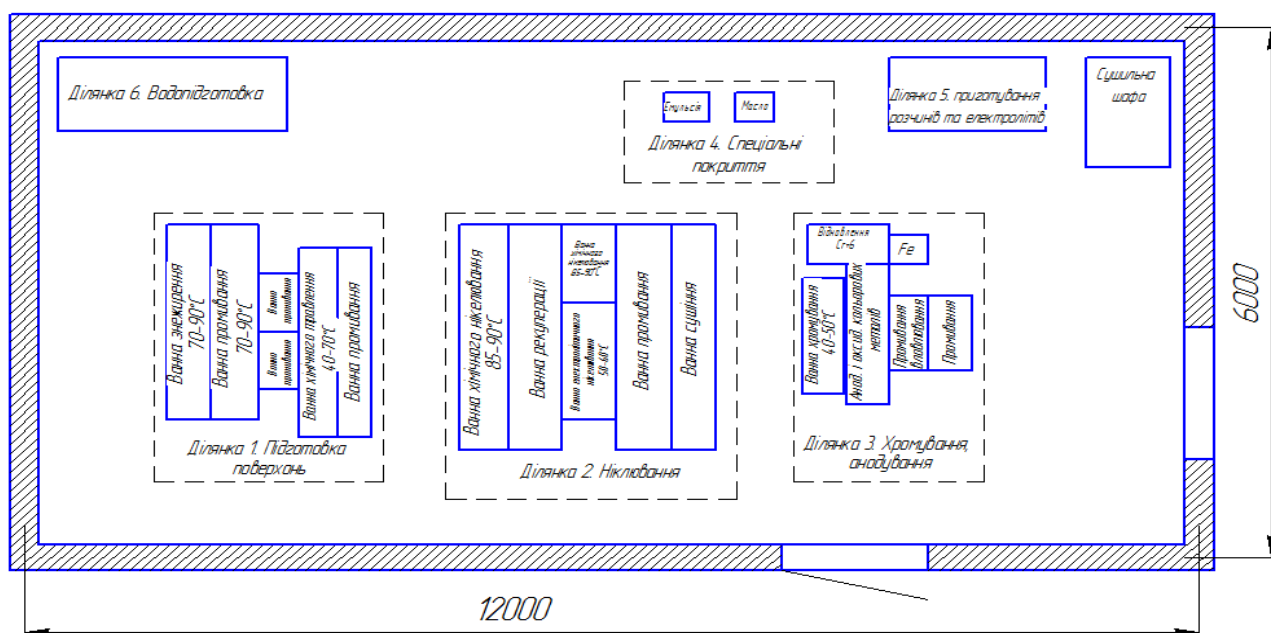


Рис. 1. Плановані рішення розміщення основного технологічного обладнання гальванічної ділянки

М 1:50

1. Нестер А.А. Стічні води підприємств та їх очищення / А.А. Нестер, Н.М. Корчик, Б.А. Баран. — Хмельницьк: ХНУ, 2008. — 171 с

2. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование / С.С. Виноградов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Глобус, 2005. — 256 с.

3. Корчик Н.М. Комбинированная схема очистки сточных вод гальванического производства / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилук С.В.) // Водоочистка. – Москва, 2012. Вип.4 – С. 27 — 315.

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТКИ ФЕРОМАГНІТНОЇ ФРАКЦІЇ ДОМІШОК У ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Яцков М.В., Мусіна О.І.

Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне,

o.i.mysina@nuwm.edu.ua

Розвиток хімічного виробництва пов'язаний з забруднення водойм шкідливими відходами виробництва шляхом надходження забруднювальних речовин до водних басейнів зі стічними водами підприємств.

Очищення технологічних середовищ впливає на якість і сортність продукції, тому потребує ефективного очищення їх на різних стадіях технологічних процесів. Відтак, підвищення вимог до якості продукції увиразнює необхідність інтенсифікації методів розділення неоднорідних систем, передусім відокремлення домішкової фракції частинок від готової продукції та її компонентів.

Визначення частки феромагнітної фракції ферумовмісних і інших частинок домішок λ у робочих середовищах, для яких є обґрунтованим застосування магнітного методу очищення, має актуальне значення. За результатами такого визначення вже на початковій стадії вибору методу очищення, можливо дати цілком точні прогнозовані відповіді на питання доцільності реалізації й очікуваної ефективності магнітного очищення [1]. До сьогодні не розроблено надійні та нескладні методи визначення частки феромагнітної фракції ферумовмісних мікродомішок у рідких технологічних середовищах.

З огляду на це нами запропоновано ефективний спосіб визначення вмісту твердої фракції домішок λ феромагнітного матеріалу в рідких середовищах. В основу метода визначення λ покладена встановлена експоненціальна закономірність поглинання феромагнітних частинок з текучого середовища намагніченою фільтруючою насадкою [1]. Початкову концентрацію феромагнітної фракції домішок визначаємо за формулою

$$C'_0 = \frac{(C_0 - C_1)^2}{C_0 + C_2 - 2C_1}, \quad (1)$$

де C_0 , C_1 і C_2 – сукупна концентрація феромагнітної та неферомагнітної фракції домішок в очищуваному середовищі перед насадкою та після насадки за довжини насадки L_1 і L_2 приймаючи, що $L_2 = 2L_1$.

Частку феромагнітної фракції домішок сполук феруму λ знаходимо за формулою [2,3]

$$\lambda = \frac{\left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right)^2}{1 + \frac{C_2}{C_0} - 2\frac{C_1}{C_0}}. \quad (2)$$

Порівняння результатів експерименту показує, що при пропусканні технологічного середовища через шар намагніченої фільтруючої насадки і вимірюванні вмісту твердої фракції матеріалу перед входом в насадку C_0 і після виходу з насадки C_2 , а також після проходження ним половини довжини шару насадки C_1 , досягається більш точне визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу за формулою (1), а саме, стає можливим визначення мінімального стабільного вмісту даної фракції [2].

Практична цінність цього методу контролю λ полягає в тому, що отримане значення λ відображає максимальну середню ефективність магнітного очищення і дозволяє приймати рішення про доречність (чи недоречність) промислового використання магнітних фільтр-осаджувачів в конкретних промислових умовах.

Запропонований метод визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу можна пояснити за допомогою отриманої експериментальної залежності концентрації

домішок сполук феруму в рідині від довжини шару намагніченої фільтруючої насадки L . Середнє значення частки феромагнітної фракції домішок сполук феруму, отримане з використанням запропонованої нами формули (2), становить $\lambda = 0,8-0,9$. Це значення добре узгоджується з відповідними даними, отриманими способом циклічного фільтрування, але при цьому трудомісткість способу знижується у 3-4 рази.

На рис.1 наведені експериментальні залежності ефективності знезалізнення перегрітої водяної пари, рідкого амоніаку та амоніачної води “ч.д.а” від довжини шару намагніченої насадки.

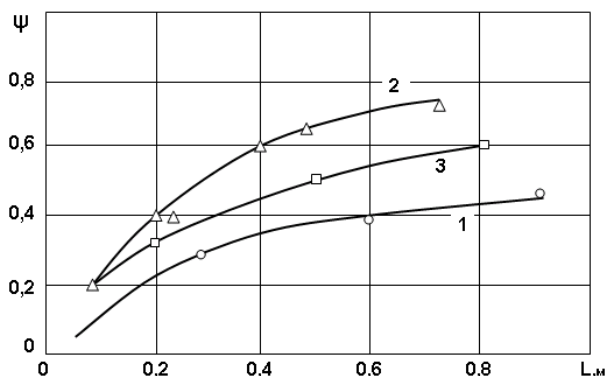


Рис.1. Вплив довжини шару намагніченої насадки на ефективність знезалізнення перегрітої водяної пари (1), рідкого амоніаку (2), амоніачної води “ч.д.а” (3):

1) $H=35\text{кА/м}$, $V_f=260\text{ м/год}$; 2) $H=80\text{кА/м}$, $V_f=100-150\text{ м/год}$; 3) $H=80\text{кА/м}$, $V_f=300\text{ м/год}$

Встановлено, що із збільшенням довжини (висоти) насадки L ефективність знезалізнення ψ рідкого амоніаку та амоніачної води зростає внаслідок підвищення кількості зон контакту (вдовж руху рідини), в межах яких здійснюється захоплення домішок ферогранулами намагніченої насадки. Також встановлено, що з підвищенням L ефективність осадження ψ водяної пари зростає аж до встановлення максимальної довжини насадки $L=0,9\text{ м}$, що зумовлене збільшенням шляху проходження газо-дисперсного потоку крізь намагнічене пористе середовище і підвищенням ймовірності захоплення частинок.

Розраховані з використанням експериментальних даних за формулою (2) значення λ відповідно для водяної пари та газоподібного амоніаку склали 0,55-0,65 та 0,7-0,8, а значення λ для амоніачної води та рідкого амоніаку знаходяться в межах 0,6-0,8 та 0,75-0,85. Причому значення для амоніачної води та рідкого амоніаку узгоджуються з відповідними літературними даними λ , знайденими методом циклічного фільтрування. Встановлено, що середні значення частки феромагнітної фракції домішок сполук феруму становлять: в рідкому амоніаку $\lambda=0,85$, амоніачній воді $\lambda=0,71$ при коливанні цих даних в межах 5%.

Отже, застосування розробленого в дослідженні магнітно-фільтраційного методу визначення феромагнітної фракції домішок сполук Феруму перспективне в ракурсі підвищення точності визначення вмісту твердої фракції феромагнітних домішок у рідких робочих середовищах, покращення технологічності процесу, а також визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу в газоподібних середовищах [2].

1. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов.—М.: Химия, 1988. — 136 с.

2. Патент № 36554 А Україна, МПК⁶ B03C1/00. Спосіб визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу / М.В. Яцков, О.І.Мисіна. — № 99127269 ; заявл. 31.12.99 ; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3. — 3 с.

3. Яцков М.В., Мисіна О.І. Магнітно-фільтраційний метод визначення феромагнітної фракції домішок сполук феруму в продуктах аміачної технології// Вісник УДУВГП. Рівне, 2003. Вип. 4 (23). С.188-194.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

DEPOSITION O-DOPED CARBON NITRIDE ON RUTILE NANOPOWDER BY THERMAL CVD MELAMINE

Bondarenko M.E., Silenko P.M., Solonin Yu.M., Gubareni N.I., Khyzhun O.Y., Ostapovskaya N.Y., Frolova M.A.

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU,

mebondarenko@ukr.net

Harvesting solar light by semiconductors for the production of clean and renewable energy and wastewater treatment is considered as a promising solution to address the imperative energy and environment issues [1-3]. Titanium oxide (TiO_2), a metal oxide semiconductor photocatalyst, is widely used for many applications such as hydrogen evolution, CO_2 reduction and wastewater treatment because of its low cost, high chemical stability [1-3]. However, its photocatalytic activity is limited by its wide band gap energy of ca. 3 eV which is activated only under ultraviolet (UV) light irradiation that accounts for about 5% of solar light. On the other hand, graphite-like carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) with layered structure with narrow band gap energy of ca. 2.7 eV which endows the polymeric semiconductor visible-light-absorbing ability up to ca. 460 nm, has been reported as promising photocatalyst. For efficient light utilization, the fabrication and photocatalytic applications of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite materials have attracted much attention [1-3]. However, both pristine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite exhibits photoactivity in the visible spectrum with limited utilization of solar energy (with wavelength below 460 nm). It is found that the doping of carbon nitride by oxygen significantly improves its photocatalytic properties. Therefore, to improve the photocatalytic activity of semiconductor photocatalyst, the coupling O-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (O- $\text{g-C}_3\text{N}_4$) with rutile TiO_2 is a good strategy. As well as O-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$, new composite material – O- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ was synthesized by gas phase method under the special reactionary conditions of the pyrolysis of melamine at the presence of a fixed volume of air [4, 5]. Deposition of O- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (~6% O) on the rutile nanopowder particles is confirmed by XRD (Fig. 1a), IR (Fig. 1b) and XPS methods.

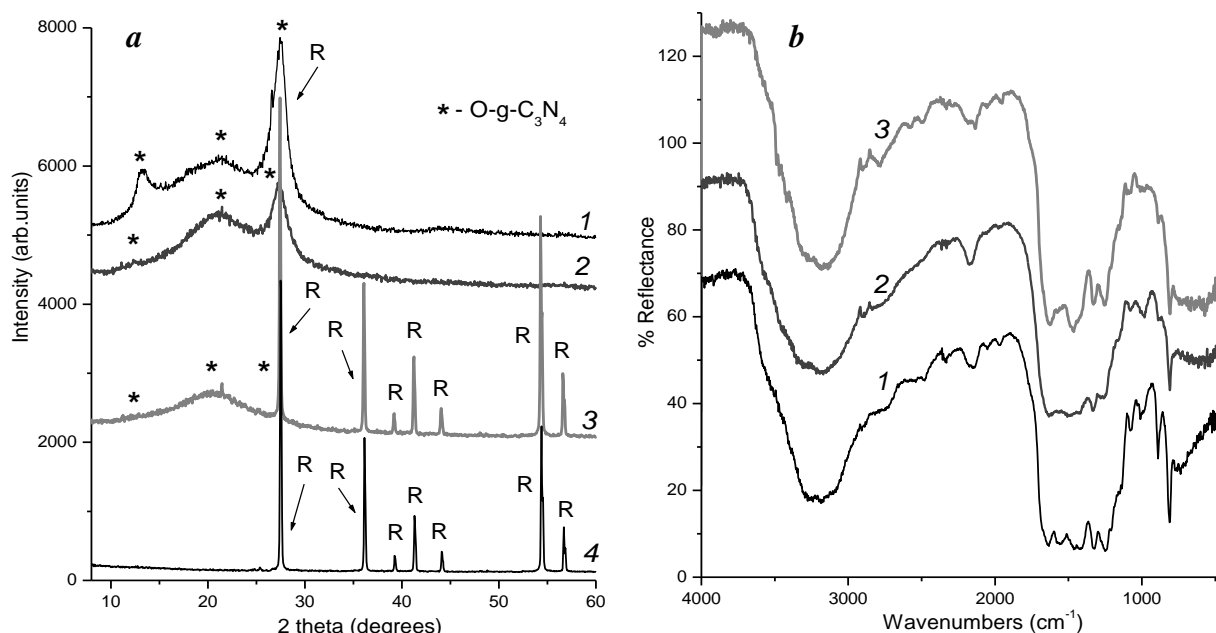


Fig. 1. XRD pattern (a) and IR spectra (b) of: 1– pristine $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 2 – O- $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 3 – $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite; 4 – rutile TiO_2

As is known, there are two characteristic reflexes at $2\theta = 27.49$ (002) and 12.40° (100) in XRD patterns of pristine $\text{g-C}_3\text{N}_4$. These reflexes are caused by an interlayer stacking of aromatic heteroatomic rings with an interplane distance 0.324 nm and the periodicity of stacking of heptazine fragments in one layer (0.714 nm). However, for O- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ rutile composite samples, one typical peak of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (002) is not clearly observed due to the coverage by that of rutile TiO_2 (110),

while the absence of another peak at 12.4° of g- C_3N_4 is owing to its high dispersion on the surface of the composites. Occurrence of an additional reflex (wide halo) at $2\theta = 21.45^\circ$ (0.414 nm) in the diffraction pattern of O-doped carbon nitride (O-g- C_3N_4) is caused, as it was offered in [4, 5], with partial distortion of a planarity of its polymeric network $((C_6N_7)-N)_n$ because of a dearomatization of some heterocycles at an oxidation. It is important to note that in the diffractogram of the O-g- C_3N_4 binary composite a wide halo at 21.45° (characteristic for O-doped carbon nitride) is also clearly observed (Fig. 1a). The presence of O-g- C_3N_4 in binary composite sample is confirmed by FT-IR analyses also. IR spectra of all samples (Fig. 1b) contain, first of all, the peak near 810 cm^{-1} , which is characteristic for a «breathing» vibration of a triazine ring in both g- C_3N_4 and O-g- C_3N_4 . Besides, at the IR spectra of all samples there are several distinct intensive absorption bands in the $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ region, which also are characteristic for g- C_3N_4 and O-g- C_3N_4 and correspond to the stretching vibrations of aromatic CN bonds in condensed nitrogen-carbon heterocycles. As a result, both O-g- C_3N_4 and O-g- C_3N_4 /TiO₂ photoactivity boundary in the visible spectrum expands to the whole visible light region (Fig. 2a) and the band gaps of both products is determined to be less than 2.12 and 2.28 eV respectively (Fig. 2b).

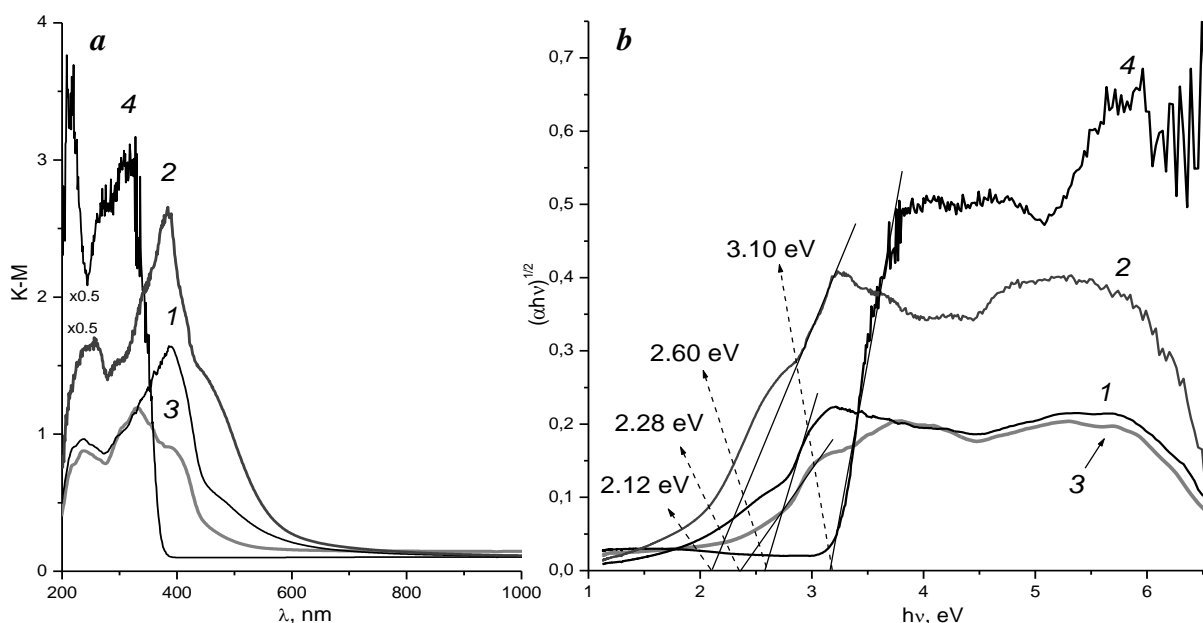


Fig. 2. UV-Vis DRS (a) spectra and estimation of band gap energies (b) of: 1– pristine g- C_3N_4 , 2 – O-g- C_3N_4 , 3 – g- C_3N_4 /TiO₂ composite; 4 – pristine TiO₂

Constructing heterojunction structures of TiO₂ and O-g- C_3N_4 may be used as a cost-effective way to avoid the drawbacks of each component and realize a synergic effect in promoting the efficient generation and separation of charge carriers, thus boosting the photocatalytic activity to enhance solar energy utilization.

1. Zhong R., Zhang Z., Luo S. et al. Comparison of TiO₂ and g- C_3N_4 2D/2D nanocomposites from three synthesis protocols for visible-light induced hydrogen evolution // *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – 9. – P 75–85.

2. Chen X., Wei J., Hou R. et al. Growth of g- C_3N_4 on mesoporous TiO₂ spheres with high photocatalytic activity under visible light irradiation // *Appl. Catal., B: Environmental* – 2016. – 188. – P. 342–350.

3. Li H., Wu X., Yin S. et al. Effect of rutile TiO₂ on the photocatalytic performance of g- C_3N_4 /brookite-TiO_{2-x}N_y photocatalyst for NO decomposition // 2017. – 392. – P. 531–539.

4. Kharlamov A., Bondarenko M., Kharlamova G. Method for the synthesis of water-soluble oxide of graphite-like carbon nitride // *Diamond Relat. Mater.* – 2016. – 61. – P. 46–55.

5. Bondarenko M., Silenko P., Gubareni N. et al. Synthesis of multilayer azagraphene and carbon nitride oxide // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2018. – 9. – P. 393-403.

OPTICAL PROPERTIES OF CARBON NITRIDE OXIDE AND O-DOPED CARBON NITRIDE AS PERSPECTIVE MATERIALS FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATION

*Bondarenko M.E., Silenko P.M., Solonin Yu.M., Gubareni N.I., Khyzhun O.Y.,
Ostapovskaya N.Y., Frolova M.A.*

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, mebondarenko@ukr.net

Research in the field of the physical chemistry of graphene and in particular methods of giving it semiconducting characteristics have prompted the search for new layered compounds such as graphite-like carbon nitride [1]. Graphite-like carbon nitride, characterized as a non-toxic and chemically highly resistant material, has been shown to have huge potential as a promising photocatalyst capable of absorbing visible light for renewable energy (in particular, hydrogen production by photocatalytic water splitting) and for broad range of environmental applications (decomposition of organic pollutants and the destruction of pathogenic microflora). However, the ~ 2.7 eV bandgap of pristine $g\text{-C}_3\text{N}_4$ powder make it only utilize the solar light with wavelength below 460 nm. Thus, in order to further enhance the light harvesting ability of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, various bandgap engineering strategies, including doping by oxygen are used. The simultaneously synthesis of oxygen-doped carbon nitride ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4$) (7% O) and new substance with more oxygen content - carbon nitride oxide ($(g\text{-C}_3\text{N}_4)\text{O}$ (16% O) was carried out by gas phase method under the special reactionary conditions of the pyrolysis of melamine [2], urea [3-5] or cyanuric acid and urea mixture [6]. Preparation both $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ and $(g\text{-C}_3\text{N}_4)\text{O}$ powdered samples is confirmed by chemical analysis, XRD, IR and XPS methods (in accordance with the results obtained in [2-6]). For various kinds of photochemistry-related applications of oxygen-doped carbon nitride ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4$) (4-7% O) and carbon nitride oxide ($(g\text{-C}_3\text{N}_4)\text{O}$ (16% O) synthesised from various precursors [2-6] are decisive the optical properties, including UV/Vis absorption (Fig. 1). UV-vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) were recorded using a Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis spectrometer equipped with integrating sphere Labsphere RSA-PR-20 in spectral diapason 200–1000 nm.

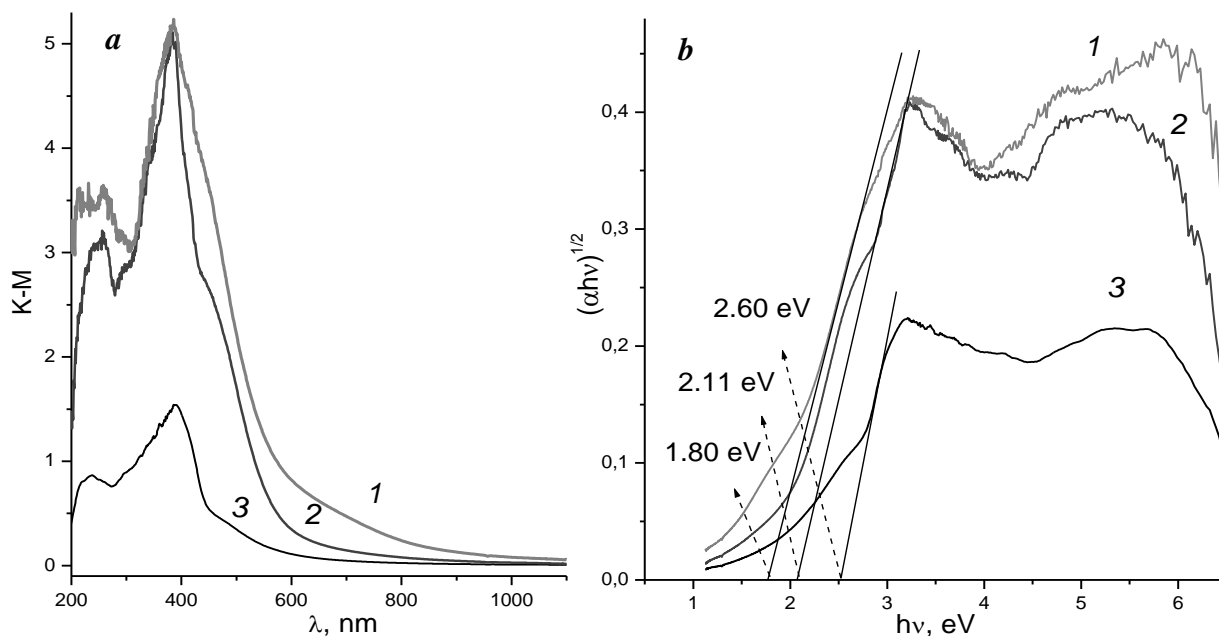


Fig. 1. UV-vis DRS spectra (a) and estimation of band gap energies (b) of $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ samples synthesized from: 1 – urea/cyanuric acid mixture, 2 – urea; 3 – pristine $g\text{-C}_3\text{N}_4$

There is a significant bathochromic shift of the absorption edge for all powders doped with oxygen. As a result, the $\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ and $(g\text{-C}_3\text{N}_4)\text{O}$ photoactivity boundary in the visible spectrum expands from 460 to 700 and 800 nm (but also adds a shoulder on the absorption edge to further extend the absorption to ~ 1000 nm) respectively (Fig. 1a, 2a). The red shift of absorption edge

comes from the alteration of electronic band structure due to the presence of O atom. It is assumed that the absorption spectrum of doped carbon nitride extends to the whole visible light region, possibly due to excitation into the lower energy defect states [7]. The band gap energies of the materials were estimated by the Kubelka–Munk equation by transforming the spectra into $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (for g-C₃N₄, the n is $\frac{1}{2}$ for the indirect band gap semiconductor), as shown in Fig. 1b, 2b. As a result, the bandgap of oxidized carbon nitride is determined to be less than 2.10 eV with a sub-gap of less than 1.10 eV corresponding to the absorption edge of the add-on shoulder (Fig. 1b, 2b). In such case, carbon nitride oxide (g-C₃N₄)O would absorb more visible light than both g-C₃N₄ and O-g-C₃N₄, there by generating more charges, which contributed to the improvement in the photoactivity of the catalysts. It is important to note that the both (g-C₃N₄)O and O-g-C₃N₄ samples synthesized from mixture of different precursors (cyanuric acid/urea) shows stronger absorption intensities in visible light region and more red shift of absorption threshold compared to corresponding samples which synthesized from one precursor (melamine or urea). It is believed that the use of a mixture of two different precursors ensures the creation of heterojunctions. A number of studies have shown that this metal-free isotype heterojunction was demonstrated to promote charge separation and prolong the lifetime of charge carriers driven by the band offsets, resulting in a significant enhancement in the photocatalytic activity. Moreover, the SEM characterization results revealed that the samples synthesized from different precursors have significantly different morphology. Specifically, it was found that the pyrolysis of mixture of different precursors (cyanuric acid and urea) yielded product with smaller crystalline domains compared to that of urea only. It is important to note that the polymeric nature of g-C₃N₄ facilitates the tuning of its band gap structure by simply using different precursors, variation of pyrolysis conditions and doping. The bandgap of the oxidized g-C₃N₄ ((g-C₃N₄)O and O-g-C₃N₄) samples varies depending on the use of different precursors (Fig. 1b, 2b). It was found that the visible-light-induced photodegradation of methylene blue was remarkably increased upon using samples synthesized from mixture of different precursors, possibly due to heterojunctions which enhanced electron-hole separation efficiency as a result of effective interfacial electron transfer.

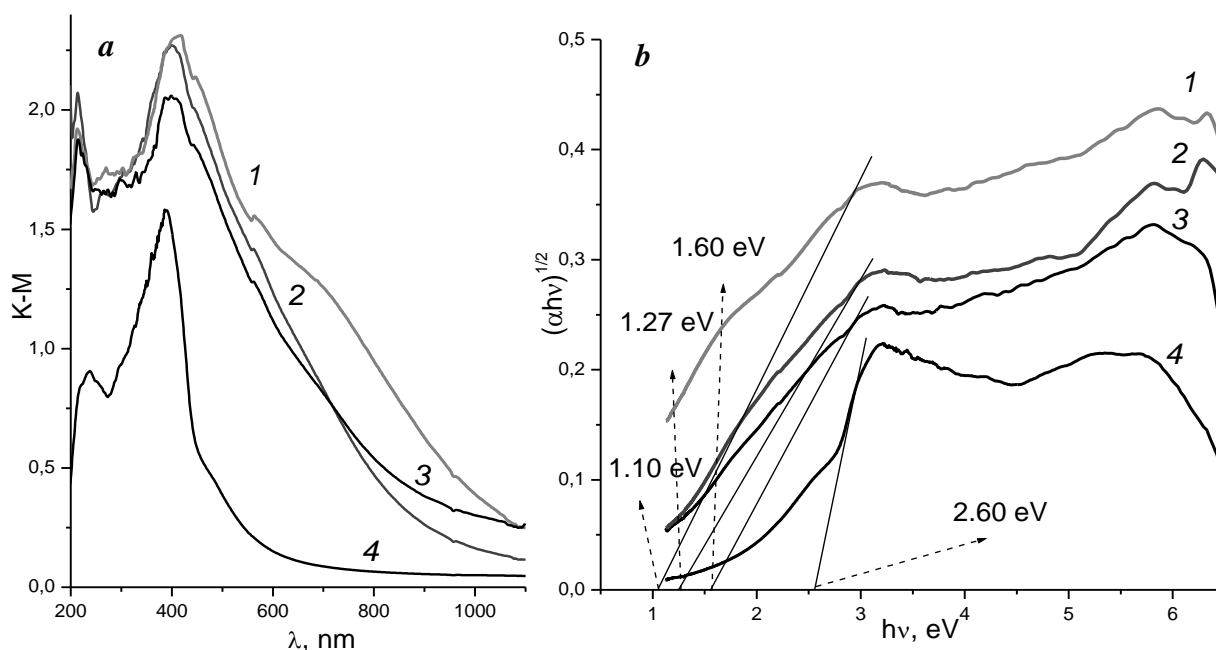


Fig. 2. UV-vis DRS spectra (a) and estimation of band gap energies (b) of (g-C₃N₄)O samples synthesized from: 1 – urea/cyanuric acid mixture, 2 – urea, 3 – melamine; 4 – pristine g-C₃N₄

In general, it can be stated that the red shift in the absorption wavelength (while the bandgap becomes narrower) upon O-doping of carbon nitride (with the formation of both products: carbon

nitride oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{O}$) (16% O) and oxygen-doped carbon nitride ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4$) (7% O)) indicates that the introduction of oxygen results in the absorption of more light energy to produce more photogenerated electron-hole pairs, which should enhance the photocatalytic activity.

1. Stroyuk O.L., Raevskaya A.E., Kuchmy S.Y. Photocatalytic hydrogen evolution under visible light illumination in systems based on graphitic carbon nitride // *Theor. Exp. Chem.* – 2018. – 54. – 1. – P. 1–35.
2. Kharlamov A., Bondarenko M., Kharlamova G. Method for the synthesis of water-soluble oxide of graphite-like carbon nitride // *Diamond Relat. Mater.* – 2016. – 61. – P. 46–55.
3. Kharlamov A., Bondarenko M., Kharlamova G., Gubareni N. Features of the synthesis of carbon nitride oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{O}$) at urea pyrolysis // *Diamond Relat. Mater.* – 2016. – 66. – P. 16–22.
4. Kharlamov O., Kharlamova G., Bondarenko M., Silenko P., Khyzhun O., Gubareni N. Carbon Nitride Oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{O}$) and Heteroatomic N-graphene (Azagraphene) as Perspective New Materials in CBRN Defense // *Nanostructured Materials for the Detection of CBRN, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology* / Eds. by J. Bonca, S. Kruchinin. – Springer, Dordrecht – 2018, – 20. – P. 279–292.
5. Kharlamov A., Bondarenko M., Kharlamova G., Fomenko V. Synthesis of reduced carbon nitride at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{O}$) // *J. Solid State Chem.* – 2016. – 241. – P. 115–120.
6. Bondarenko M., Silenko P., Gubareni N. et al. Synthesis of multilayer azagraphene and carbon nitride oxide // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2018. – 9. – P. 393–403.
7. Xue J., Fujitsuka M., Majima T. The role of nitrogen defects in graphitic carbon nitride for visible-light-driven hydrogen evolution // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – 21. – P. 2318–2324.

SIMULTANEOUSLY SYNTHESIS $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ COMPOSITE FILMS ON TITANIUM SUBSTRATE FOR HYDROGEN EVOLUTION PHOTOELECTRODES

Bondarenko M.E., Silenko P.M., Solonin Yu.M., Gubareni N.I., Khyzhun O.Y., Ostapovskaya N.Y., Frolova M.A.

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, mebondarenko@ukr.net

Photocatalytic electrochemical converting water (photoelectrochemical water splitting) to environmentally friendly hydrogen fuel is one of the most promising clean energy technologies, using renewable energy such as solar energy. Titanium dioxide is one of the most common photoanode materials due to cheapness, simplicity in manufacturing, stability in electrolyte photocorrosive solutions, but the photocatalytic activity of TiO_2 is greatly limited by its wide bandgap of 3.0–3.2 eV. Recently, graphite-like carbon nitride, as a metal-free polymeric semiconductor with inherent chemical and thermal stability, and a moderate bandgap of 2.7 eV, has generated a lot of interest as photoelectrode material for the evolution of hydrogen from water in visible light. Combined with the advantage of efficient light utilization, the fabrication and photocatalytic applications of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite materials have attracted much attention [1]. At present, lots of researchers are specializing in preparation and application of photocatalytic films, because at direct addition of powder the nanoparticle is hard to separate and to recycle from water. However, the study of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ films is quite limited at present because it is difficult to form such binary film effectively [1]. In this work, we introduce a facile procedure to obtaining of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ binary composite thin films on Ti surface by one-step CVD approach using urea as precursor. Titanium foil with a thickness of 0.5 mm and an area of about 0.5 cm^2 was used as a substrate. Binary composite $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ film was prepared by in situ synthesis method: to produce partially oxidized product (TiO_2) on the Ti surface we carried out the pyrolysis of precursor at the presence of a fixed volume of air (under the special reactionary conditions of the pyrolysis according to the method presented in [2–4]). The $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ films were analyzed by XPS, XRD (Fig. 1) and IR spectroscopy (Fig. 2b).

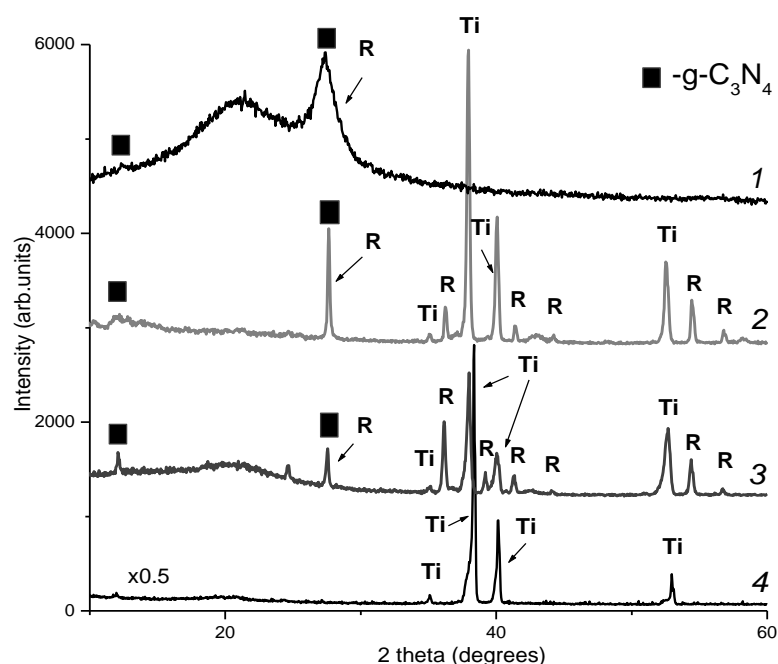


Fig. 1. XRD pattern of: 1 – g-C₃N₄ powder and 4 – Ti substrate, 2, 3 – g-C₃N₄/TiO₂ films obtained at 550°C for 1.5 and 1 h respectively

The characteristic peaks of rutile TiO₂ and g-C₃N₄ appear simultaneously in the XRD pattern of the both samples (obtained at 550°C for 1 and 1.5 h respectively), which demonstrates, on one hand, g-C₃N₄/TiO₂ films has been prepared successfully; on the other hand, the preparation method does not destroy the crystal phase structure of the two materials. In particular, in the diffractograms of both g-C₃N₄/TiO₂ films (Fig. 1) two reflexes at $2\theta = 12.40$ (0.714 nm) and 27.49° (0.324 nm) which characteristic for carbon nitride, are present. Due to the low thickness of the g-C₃N₄ coating (submicron according to the scanning electron microscopy (SEM) data (Fig. 2a)), the diffraction broadened line at $2\theta=27.49^\circ$, which characterizes the interplanar distance (0.324 nm) between adjacent nitrogen-carbon planes, is much less intense, than a line of powdered carbon nitride. Because the low thickness of the g-C₃N₄/TiO₂ films, their IR spectra are more poorly structured. However, in the IR spectra of g-C₃N₄/TiO₂ films (Fig. 2b) there are both an absorption band at 810 cm^{-1} and a series of intense bands in the $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ region, which are characteristic for the IR spectrum of graphitic carbon nitride g-C₃N₄. Presence of rutile TiO₂ shows characteristic group absorption bands at $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

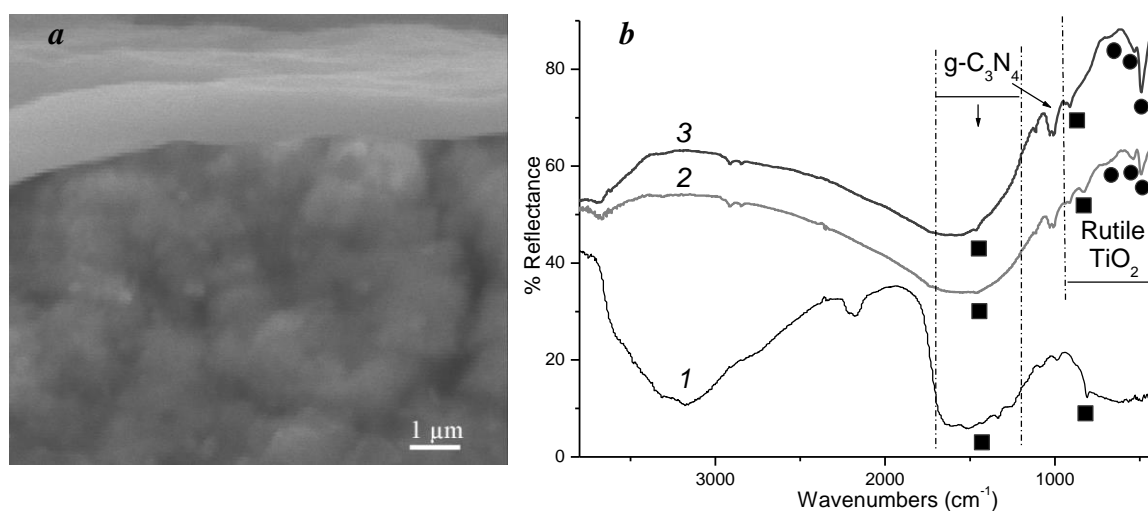


Fig. 2. SEM image of the edge g-C₃N₄/TiO₂ film-coated Ti substrate (a); IR spectra (b) of: 1 – pristine g-C₃N₄ powder, 2, 3 – g-C₃N₄/TiO₂ films obtained at 550°C for 1 and 1.5 h respectively

It was found that the visible-light-induced photodegradation of methylene blue was remarkably increased upon coupling TiO₂ with g-C₃N₄. The enhanced catalytic efficiency could be mainly attributed to the well-matched band gap structure with heterojunction interface and favorable optical property [5]. The facile in situ synthesis method can be promising for the fabrication of efficient and low-cost based on g-C₃N₄/TiO₂ composite films photoelectrodes.

1. Wang P., Guo X., Rao L. et al. A weak-light-responsive TiO₂/g-C₃N₄ composite film: photocatalytic activity under low-intensity light irradiation // *Environmental Science and Pollution Research* – 2018. – 25. – P. 20206–20216.

2. Kharlamov A., Bondarenko M., Kharlamova G., Gubareni N. Features of the synthesis of carbon nitride oxide (g-C₃N₄)O at urea pyrolysis // *Diamond Relat. Mater.* – 2016. – 66. – P. 16–22.

3. Bondarenko M., Silenko P., Gubareni N. et al. Synthesis of multilayer azagraphene and carbon nitride oxide // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2018. – 9. – P. 393-403.

4. Kharlamov O., Kharlamova G., Bondarenko M., Silenko P., Khyzhun O., Gubareni N. Carbon Nitride Oxide (g-C₃N₄)O and Heteroatomic N-graphene (Azagraphene) as Perspective New Materials in CBRN Defense // *Nanostructured Materials for the Detection of CBRN, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology* / Eds. by J. Bonca, S. Kruchinin. – Springer, Dordrecht – 2018, – 20. – P. 279–292.

5. Lei J., Chen B., Lv W. et al. An inverse opal TiO₂/g-C₃N₄ composite with a heterojunction for enhanced visible light-driven photocatalytic activity // *Dalton Trans.* – 2019. – 48. – P. 3486–3495.

PREDICTION OF SUBSTITUTION LIMITS AND STABILITY OF THE SOLID SOLUTIONS BASED ON ORTHOVANADATES OF RARE-EARTH ELEMENTS

Get'man E.I.¹, Ardanova L.I.², Radio S.V.¹

¹Vasyl' Stus Donetsk National University in Vinnytsia

²Minnesota State University, Minnesota, 56001, USA

radio@donnu.edu.ua

As luminescent materials, solid solutions based on orthovanadates of rare-earth elements (REE), have become an alternative to yttrium-aluminium garnet, since they have a large thermal conductivity, a larger width, and a higher effective absorption cross section. Because of this, the rare-earth orthovanadates are used in the preparing of materials for phosphors, lasers, light-emitting diodes, scintillators, displays, tomographic scanners and in many other applications.

There are 30 systems formed by lutetium and scandium orthovanadates with orthovanadates of REE. However, and to the best of our knowledge, the phase relations are established for only three systems and only 5 compositions of solid solutions from the remaining 27 systems have been studied. Due to the lack of research in this area, scientists studying the luminescent properties of REE orthovanadates must choose the composition of matrices and modifying additives either by analogy with similar systems or by trial-and-error method, resulting in unnecessary expenditure of expensive reagents and research time. In addition, vanadate solid solutions synthesized at high temperatures are prone to decomposition during cooling and under operating conditions and can change phase composition unpredictably.

Therefore, it is beneficial to estimate both 1) the limits of substitutions in systems formed by orthovanadates of rare-earth elements, and 2) the stability of solid solutions at different temperatures not only during synthesis, but also under expected operating conditions.

However, experimental studies of phase equilibria in the solid phase can be carried out only within a limited temperature range due to difficulties in achieving equilibrium at low temperatures, and the tendency of solid solutions to decay at high temperatures. The use of theoretical methods, free from the aforementioned shortcomings, will make it possible to expedite the search for compositions of new luminescent materials with improved characteristics.

This report presents the calculated mixing energies and the critical decomposition temperatures of solid solutions in 30 systems formed by REE orthovanadates in the framework of the Crystal Energy Theory of Isomorphous Miscibility developed by V.S. Urusov, as well as, the limits of isomorphous substitutions as a function of temperature. The regions of the thermodynamic stability of solid solutions are estimated. The results on the limits of isomorphous substitutions obtained by Urusov's method are in satisfactory agreement with the available limited data [1–4] obtained earlier by experimental methods as can be seen in the Table 1.

Table 1. Comparison of calculated and experimental data on the isomorphous substitution limits for $\text{Sc}_{1-x}\text{REE}_x\text{PO}_4$ and $\text{REE}_{1-x}\text{REE}'_x\text{VO}_4$ solid solutions

Composition	Conditions of synthesis		Substitution limit, x		Reference
	Temperature	Cooling method	Calculated	Experimental	
$\text{Sc}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$	1773 K	Natural, in the oven	0.052	<0.05	[1]
$\text{Sc}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$	1473 K	Natural, in the oven	0.068	0.03	[2]
$\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$	773 K	No information in the article	0.13	0.05	[3]
$\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$	773 K	No information in the article	0.05	0.03	[3]
$\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$	1273K	No information in the article	0.08	0.08	[4]

Data obtained can be used both in the search for activator compositions for previously described phosphors based on individual REE orthovanadates and matrix compositions that are solid solutions of two or more REE orthovanadates.

Acknowledgements. The study was carried out within the Fundamental Research Programme funded by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No. 0119U100025).

1. Chernyavsky I.O., Soloviev O.I., Komissarova L.N. Theoretical and experimental study of quasibinary system $\text{ScPO}_4\text{--GdPO}_4$ // Proceedings of the III conference of young scientists on general and inorganic chemistry (Moscow, April 16–18, 2013), IGIC RAS, 2013. – P. 134.

2. Mi R., Chen J., Liu Y.-G., Fang M., Mei L., Huang Zh., Wang B., Zhaob C. Luminescence and energy transfer of a color tunable phosphor: Tb^{3+} and Eu^{3+} co-doped ScPO_4 // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, No. 34. – P. 28887–28894.

3. Wang Y., Song Y., Li Y., Cui T., Zhou K., Sheng Y., Zheng K., You H., Zou H. Morphology control and tunable color of $\text{LuVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Sm}, \text{Eu}$) nano/micro-structures // New J. Chem. – 2017. – Vol. 41, No. 2. – P. 709–716.

4. Chi F., Qin Y., Hu F., Wei X., Chen Y., Duan C., Yin M. Efficient red-emitting phosphor ScVO_4 doped with Bi^{3+} and Eu^{3+} for near-ultraviolet-activated solid-state lighting // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52, No. 19. – P. 11592–11597.

STRUCTURAL, TEXTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF CERIUM DOPED BaTiO₃/TiO₂ NANOCOMPOSITES

Khalyavka T.A.¹, Manuilov E.V.², Shcherban N.D.³, Shymanovska V.V.²

¹Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine, takhalyavka@ukr.net

²Institute of Physics NAS of Ukraine

³L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS of Ukraine

A lot of researches are dedicated to the modification of nanocomposites with rare-earth elements in particular Ce due to an important role of its redox couples Ce³⁺/Ce⁴⁺ and 4f level in an interfacial charge transfer and inhibition of electron-hole recombination. Besides, cerium dioxide is a wide-gap semiconductor with a band gap of ~ 3.2 eV, chemically inert and resistant. It was found that cerium impurities affect the physical and chemical properties of BaTiO₃ [1] and TiO₂ [2].

Nanoscale composite materials (Ce/BaTiO₃/TiO₂) based on cerium, barium titanate and titanium dioxide were synthesized by thermal hydrolysis method using titanium (IV) tetrabutoxide, Ce(NO₃)₃·6H₂O and BaTiO₃.

The EDS spectroscopy proves that these composites include Ti, O, Ba and Ce atoms, no unexpected elements were detected.

The phase content and chemical composition of nanocomposites were characterized using X-ray powder diffraction. The content of anatase in the samples significantly exceeds the content of rutile. Rutile is the product of phase transformation of some part of anatase during heating. The shape of the peaks confirms the high crystallinity of the samples. XRD pattern of pure titanium dioxide shows the reflexes of tetragonal modification of TiO₂ anatase (crystallite size L=10 nm) and rutile (crystallite size L=7 nm) phases. In the spectra of nanocomposite, in addition to the peaks of anatase and rutile, the peaks of barium titanate were observed. The diffraction peaks assigned to cerium oxides were not detected, probably due to a small amount and as they may coincide with anatase peaks.

Analysis of nitrogen adsorption–desorption isotherms obtained at 77 K for the synthesized samples shows the presence of a hysteresis loop. It was established that for all samples nitrogen sorption isotherms belong to type IV in accordance with IUPAC classification with H2 type of hysteresis loop, indicating that mesopores are present in the synthesized samples. There is a bimodal pore size distribution in the region of 1.5-2 nm and 2.5-10 nm with a predominance of bigger radius pores. It was found that the specific surface area and pore volume of nanocomposites are increased compared with pure TiO₂ and BaTiO₃ and is approximately 70 m²/g.

Absorption spectra of nanocomposites are shifted to a shorter wavelength in comparison with pure TiO₂. The band gap energies of nanocomposites are increased compared to pure TiO₂ and decreased compared to pure BaTiO₃.

Photocatalytic activity of the samples was evaluated by rate constants of destruction (kd) for dye Safranine T (ST) and Rodamine B (RB). Photocatalytic activity of nanocomposite is increased by 1.7 times in the reaction of SF degradation and 4.3 times in the reaction of RD destruction compared to pure TiO₂ and by 1.9 (SF) and 9.4 (RD) times compared to BaTiO₃. Thereby, such composite materials proved to be perspective photocatalysts for industrial waste purification of various organic impurities, in particular, dyes that are stable in the environment.

1. Liu Y., Ke Z., Shuo D. Siu G. G. Raman scattering from Ce: BaTiO₃ single crystal // ICORS. – 2004. – 2, № 1. – P. 516-517.

2. Li J., Jia Sh., Sui G., Du L. Preparation of a cerium/titanium composite with porous structure and enhanced visible light photocatalytic activity using β-cyclodextrin polymer microspheres as the template // Chemical Papers. – 2018. – 72, № 2. – P. 369-379.

MESOPOROUS SILICAS WITH pH-RESPONSIVE SURFACE STRUCTURES FOR CONTROLLED RELEASE OF DOXORUBICIN

Roik N.V., Belyakova L.A.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, roik_nadya@ukr.net

Doxorubicin (Dox) is a glycoside antibiotic of anthracycline class consisting of the tetracyclic quinoid aglycone adriamycinone linked to the amino sugar daunosamine. It is effective in treatment of leukemia, lymphoma, multiple myeloma, breast cancer and is commonly used as chemotherapy agent. Among main disadvantages of chemotherapeutic drugs are nonspecific damage of normal cells, poor drug delivery, and evolution of drug resistance. Like other anthracyclines (epirubicin and mitoxantrone) Dox reacts with some chemicals in the body producing harmful free radicals that cause damage to the heart. The best way to minimize side effects from Dox is to limit its amount administered in human body due to the controllable delivery of drug directly to tumors. It can be realized by use of pH-responsive silica carriers of Dox which action is based on the difference between the acidity of the tissues in which an inflammatory process takes place and the physiological pH of healthy cells.

Among variety of nanocarriers MCM-41-type silicas are promising candidates for drug delivery due to their outstanding properties of high surface area, tunable pore morphology, high drug loading capacity, easy functionalization, and biocompatibility. Construction of pH-sensitive molecular [1–3] or supramolecular [4–6] pore-blocking structures on the surface of silica nanoparticles with hexagonally arranged mesoporous channels causes a great interest of scientists as a promising approach to the creation of transport systems for pH-controlled drug release.

The primary objective of this study was to design efficient silica carriers equipped with pH-responsive molecular or supramolecular nanovalves for pH-controlled delivery of antimitotic antibiotic Dox. At first, studies concerning evaluation of the adsorption behavior of Dox on MCM-41 silica synthesized by templated sol–gel method were carried out. Then, the most effective synthetic strategy for silica surface equipment with pH-responsive molecular and supramolecular nanovalves was realized. To estimate the efficiency of obtained silica materials, loading and pH-controlled Dox release was studied at different pH, corresponding to the acidity of healthy and tumor cells.

Adsorption of Dox on MCM-41 silica in dependence of contact time and equilibrium concentration of drug was studied in phosphate buffer solutions with pH 5.0 and 7.0. As can be seen in Figure 1, adsorption capacity of MCM-41 increases during the first six hours until equilibrium is reached.

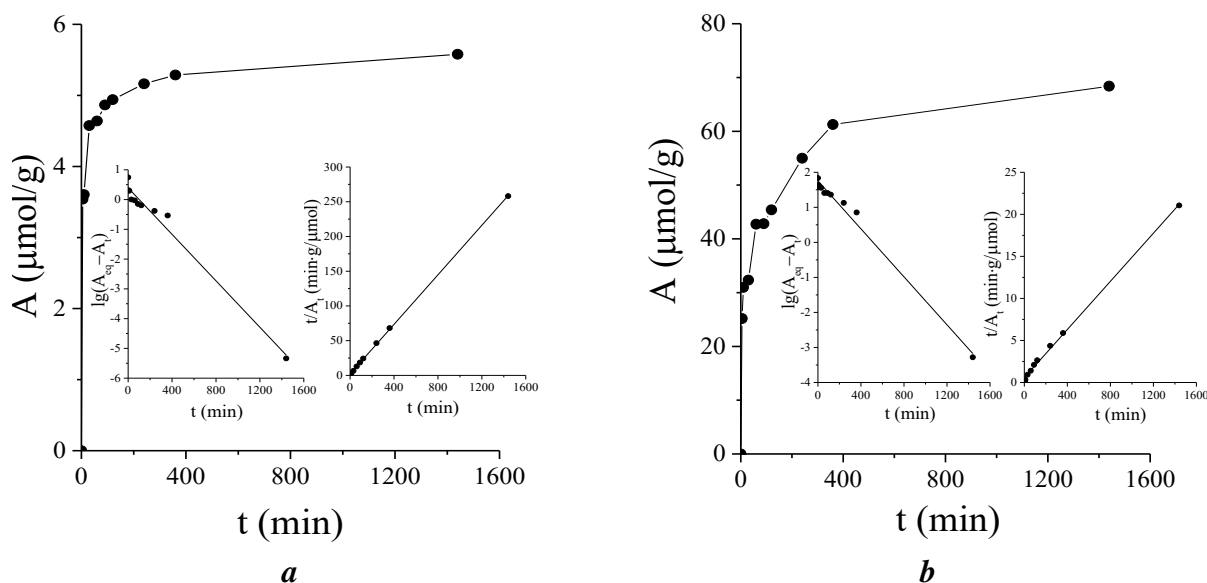


Figure 1. Kinetic curves of Dox adsorption on MCM-41 silica at pH 5.0 (a) and pH 7.0 (b). The insets show the linear plots of pseudo-first and pseudo-second order kinetic equations.

The kinetic curves of Dox adsorption on silica surface were analyzed by equations of Lagergren and Ho-McKay for pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, correspondingly. It was proved that Dox adsorption on silica surface at pH 5.0 and pH 7.0 agrees with the kinetic model of pseudo-second order.

The experimental data on equilibrium Dox adsorption on MCM-41 silica are represented in Figure 2. It can be seen that at pH 5.0 the adsorption grows with the increase of Dox content in the whole range of concentrations (Fig. 2a), and at pH 7.0 the amount of adsorbed Dox increases rapidly in the initial branch of isotherm and reaches a plateau (0.1 mmol Dox/g silica), then it again grows (Fig. 2b). The experimental data on equilibrium Dox adsorption on MCM-41-type silicas were analysed by Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Brunauer-Emmet-Teller isotherm models. It was found that experimental data of Dox equilibrium adsorption on MCM-41 from phosphate buffer solution with pH 5.0 fit well to isotherm calculated according to Freundlich model, whereas liquid-solid BET model is the most appropriate for description of Dox adsorption on MCM-41 at pH 7.0.

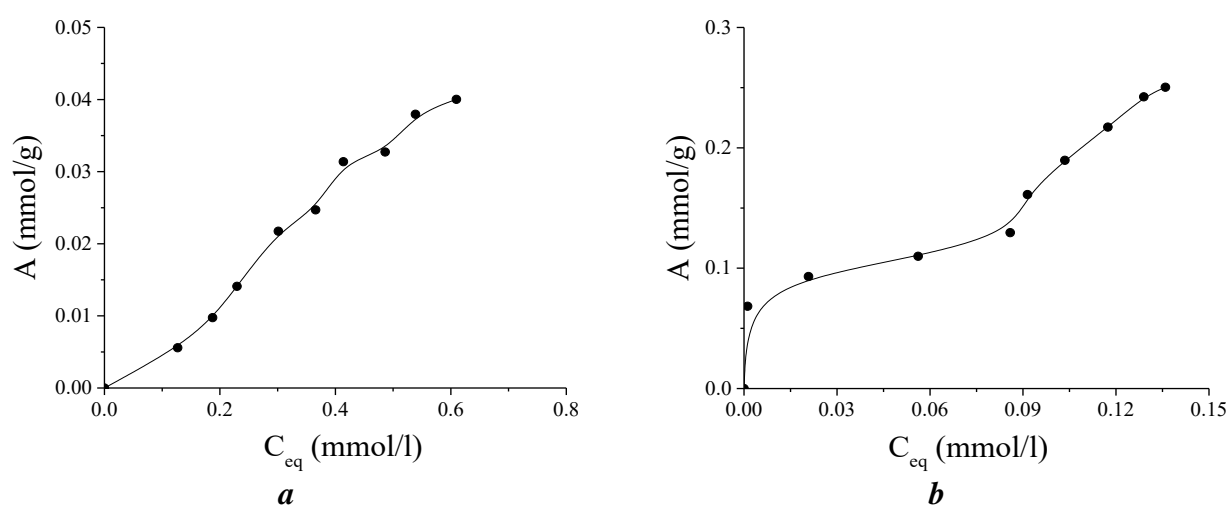


Figure 2. Isotherms of Dox adsorption on MCM-41 silica at pH 5.0 (a) and pH 7.0 (b) obtained from multibatch adsorption experiment.

Taking into account chemical structure of Dox and silica surface, it can be suggested that adsorption is driven mainly by physical interactions between amino groups of Dox macromolecules and silanol groups of silica surface. In addition to the direct interactions of adsorbate-adsorbent, cooperative forces between molecules of Dox play an important role in adsorption.

The loading and release behavior of Dox was studied using MCM-41-type silica carriers equipped with pH-responsive molecular and supramolecular nanovalves. Chemical immobilization of N-[N'-(N'-phenyl)-2-aminophenyl]-aminomethyl groups, which were considered as molecular nanovalves, on the surface of mesoporous silica was realized by combination of sol-gel synthesis and selective post-synthetic modification of external surface by assembly method. Supramolecular nanovalves were obtained due to the surface complex formation between of β -cyclodextrin (β -CD) and N-[N'-(N'-phenyl)-2-aminophenyl]-aminomethyl groups immobilized near by pore orifices of silica nanoparticles. Mesoporous structure of synthesized materials was characterized by low-temperature nitrogen adsorption-desorption, small-angle X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Chemical immobilization of aromatic amine radicals was confirmed by IR spectral and chemical analysis of surface layer.

In order to prove that the drug liberation can be controlled by pH-responsive molecular and supramolecular nanovalves, the release of Dox from silicas with chemically immobilized N-[N'-(N'-phenyl)-2-aminophenyl]-aminoalkyl groups as well as equipped with macrocyclic oligosaccharide component was studied (Fig. 3). It was found that the loading efficiency of

synthesized materials determined by UV spectroscopy measurements reaches 59–76%, whereas cumulative value of Dox released from silica materials equipped with molecular and supramolecular nanovalves into the phosphate buffer solution with pH 5.0 reached up to 48% and 51%, respectively. Despite of a little Dox quantities liberated from the mesoporous channels of silica carriers during kinetic experiments at pH = 7.0, the drug quickly passes into solution at pH lowering (Fig. 34).

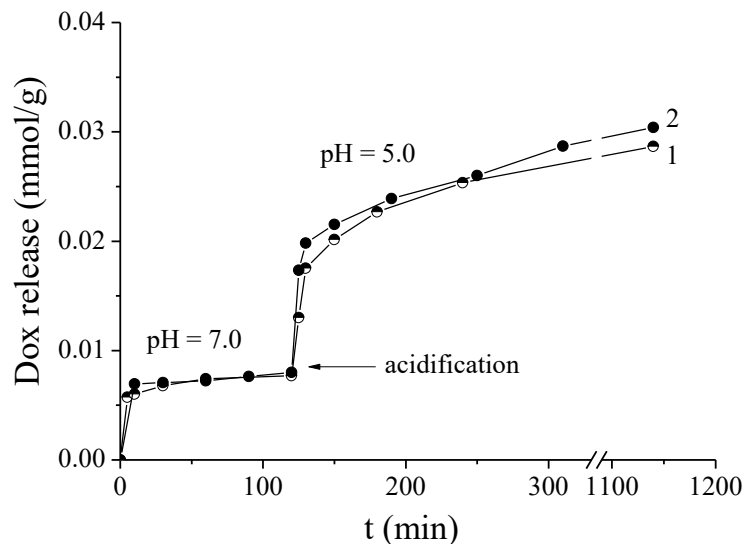


Figure 3. pH-Dependent cumulative doxorubicin release from silica equipped with molecular (1) and supramolecular (2) nanovalves.

It can be supposed that aromatic amino groups cooperate at pH = 7.0 and serve as molecular nanovalves preventing Dox release from mesopore channels. Decrease of pH leads to the protonation of the secondary amino groups of surface organic radicals, their repulsion, and subsequent opening of pore orifices. Similar behavior is observed for silica carriers equipped with supramolecular nanovalves: protonation of aromatic amino groups leads to their repulsion and simultaneous decrease of surface inclusion complex stability that is accompanied with drifting of oligosaccharide moieties further from the silica surface. The most pronounced pH-controlled effect on Dox liberation is observed for silica carriers that are equipped with supramolecular nanostructures localized nearby pore orifices. Obviously, bulky β -cyclodextrin macromolecules of surface supramolecular complex block pore entrances more effectively than aromatic amino groups.

1. Casasus R., Marcos M.D., Martinez-Manez R., Ros-Lis J.V., Soto J., Vilaescusa L.A., Amoros P., Beltran D., Guillem C., Latorre J. Toward the development of ionically controlled nanoscopic molecular gates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – 126. – P. 8612–8613.

2. Casasus R., Climent E., Marcos M.D., Martinez-Manez R., Sansenon F., Soto J., Amoros P., Cano J., Ruiz E. Dual aperture control on pH- and anion-driven supramolecular nanoscopic hybrid gate-like ensembles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – P. 1903–1917.

3. Roik N.V., Belyakova L.A. Chemical design of pH-sensitive nanovalves on outer surface of mesoporous silicas for controlled storage and release of aromatic amino acid // *J. Solid State Chem.* – 2014. – 215. – P. 284–291.

4. Li Z., Barnes J.C., Bosoy A., Stoddart J.F., Zink J.I. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical application // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41. – P. 2590–2605.

5. Nguyen T.D., Leung K.C.-F., Liong M., Pentecost C.D., Stoddart J.F., Zink J.I. Construction of a pH-driven supramolecular nanovalve // *Org. Lett.* – 2006. – 8. – P. 3363–3366.

6. Park C., Oh K., Lee S.C., Kim C. Controlled release of guest molecules from mesoporous silica particles based on a pH-responsive polypseudorotaxane motif // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – 46. – P. 1455–1457.

МОДИФІКОВАНИЙ МОНТМОРИЛОНІТ З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЮ АМІНОГРУПАМИ ПОВЕРХНЕЮ

Гончар О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

lexgon@ukr.net

Одним з найважливіших та актуальніших сучасних напрямів створення композиційних матеріалів є полімерні органо-неорганічні нанокомпозити. Як правило, у створенні таких композитних матеріалів використовують низькодисперсні мінеральні наповнювачі, що складаються з частинок, один з лінійних розмірів яких менше 100 нм. Такі наночастинки мають анізотропну геометрію. Яскравим прикладом таких наночастинок є пластинки шаруватих силікатів, таких як монтморилоніт (ММТ) [1, 2]. Лінійні розміри неорганічних шарів ММТ складають близько 200 нм у довжину і 1 нм у ширину [3]. Завдяки такому співвідношенню площі до товщини ММТ має велику питому поверхню. Відсутність сумісності неорганічних і органічних компонентів – основна проблема, яку треба вирішувати при створенні таких матеріалів. Проблема сумісності органічної та неорганічної складової вирішується модифікуванням ММТ органічною речовиною.

Шари ММТ утворюють скупчення із проміжками між ними, які називаються прошарками або галереями. Ізоморфне заміщення іонів у середині шарів (Mg^{2+} заміщує Al^{3+} в октаедричних структурах або Al^{3+} заміщує Si^{4+} у тетраедричних структурах) генерує негативні заряди, що врівноважуються катіонами лужних або лужноземельних металів, розташованих у прошарках.

Неорганічні катіони в середині прошарків можуть замінюватись іншими катіонами, зокрема органічними. Йонообмінна адсорбція органічних катіонів збільшує простір між шарами, зменшує поверхневу енергію і додає поверхні гідрофобний характер [1].

У галузі модифікування ММТ з метою створення полімерних композитів на основі гетероланцюгових полімерів, що синтезують шляхом поліконденсації, сформувалися такі основні способи: модифікування катіонними поверхнево-активними речовинами (ПАР) (амонієвими і фосфонієвими іонами) [4]; модифікування реакційноздатними сполуками в реакціях полімеризації і поліконденсації (амонієві і фосфонієві іони, що містять у випадку полімеризації ненасичені зв'язки або амінні, гідроксильні, карбоксильні групи – у випадку поліконденсації) [1, 5]; модифікування катіонними ПАР, що мають в своєму складі реакційноздатні групи [1].

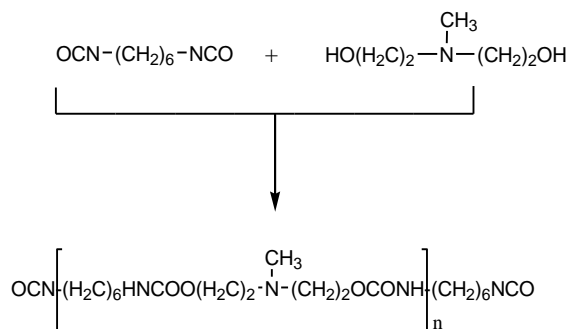
З метою модифікування ММТ шляхом іонного обміну природний ММТ переводять у натрієву або калієву форму обробкою карбонатами лужних металів [3]. Катіони лужних металів набагато краще заміщуються на органічні катіони, ніж у випадку лужноземельних катіонів природного ММТ.

Раніше [6] нами був запропонований метод, що полягає у використанні як ПАР третинних амонієвих іонів, які мають у своєму складі уретанові групи [7, 8]. Відмінність такого підходу у модифікуванні ММТ від відомих полягає в тому, що на противагу використанню класичних ПАР, які складаються з іонної групи та великого аліфатичного фрагмента (C12–C16), використовується синтезована нами ПАР – олігоуретанамоній хлорид (ОУАХ), що містить уретанові групи. Модифікований уретан-вмісними сполуками ММТ на противагу ММТ, модифікованому класичними ПАР, може утворювати міцні водневі зв'язки з полімерною матрицею полярних поліконденсаційних полімерів. Утворення водневих зв'язків між модифікованою поверхнею ММТ і макромолекулами полімера сприятиме зменшенню агрегації частинок ММТ під час плівко-утворення, міцному зв'язку наповнювача з матрицею, завдяки чому підвищуються експлуатаційні показники матеріалів на їхній основі.

В цій роботі запропоновано використання нового синтезованого нами модифікатора ММТ, що містить у своєму складі одночасно полярні уретанові фрагменти та реакційноздатні аміногрупи. Наявність доступних аміногруп, що розташовані на кінці

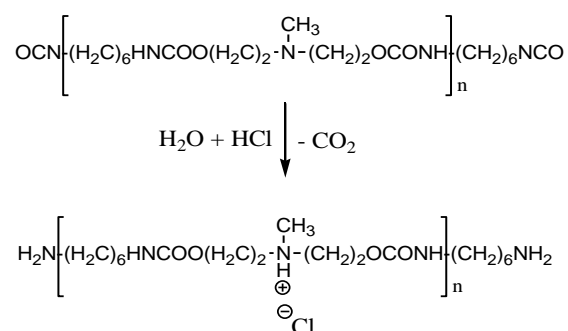
молекул олігомера, сприяє утворенню хімічного зв'язку з полімерною матрицею в процесах поліконденсації. Утворення фізичних та хімічних зв'язків з матрицею полярних поліконденсаційних полімерів сприяє підвищенню експлуатаційних властивостей нанокомпозитів, зокрема фізико-механічних.

Синтез нового модифікатора – олігоуретанамінамонійхлориду (ОУААХ) здійснювався у дві стадії. На першій відбувалась взаємодія N-МДЕА з ГМДІ у співвідношенні 1 моль N-МДЕА до 2 моль ГМДІ у середовищі розчинника диметил-формаміда (ДМФА):



де коефіцієнти $n = 1-3$.

На другій стадії відбувався процес взаємодії ізоціанатних груп з водою, при додаванні розчину олігомера в ДМФА до великої кількості води, що містить соляну кислоту (HCl), кількість якої відповідає кількості N-МДЕА:



Розчин HCl заданої концентрації готували з 0.1 н розчину HCl та дистильованої води. Протонований HCl третинний амін забезпечує розчинність олігомера у воді. Таким чином був одержаний розчин модифікатора ОУААХ із заданою концентрацією іонних груп (4.5×10^{-3} моль/л).

Одержаний розчин ОУААХ титрували 0.1 н розчином соляної кислоти та визначили вміст основних аміногруп, що складає 7.2×10^{-3} г-екв/л. Як відомо [10], взаємодія ізоціанатних груп з водою із утворенням аміногруп відповідно, відбувається паралельно з реакцією між утвореними аміногрупами та ізоціанатними групами, що не встигли прореагувати з водою, з утворенням сечовинних фрагментів. Тому продукт взаємодії похідних аліфатичних діізоціанатів з водою завжди буде містити аміногрупи та сечовинні фрагменти одночасно. Відповідно для максимального виходу аміногруп (в нашому випадку він складає близько 80 %) проводили взаємодію олігомера з великою кількістю води, при одночасному розчиненні за рахунок нейтралізації третинного атома азоту соляною кислотою.

Модифікування ММТ здійснювали додаванням до суспензії Na-ММТ розчину ОУААХ відносно розрахованої обмінної ємності Na-ММТ. Після додавання розчину ОУААХ утворену суміш розводили дистильованою водою до співвідношення 1 г ММТ на 500 мл води. При додаванні розчину ОУААХ до суспензії ММТ спостерігалася миттєва коагуляція частинок ММТ і утворення білого осаду. Модифікування здійснювалось протягом двох діб,

після чого осад модифікованого ММТ відфільтровували, сушили у шафі при 60 °С до постійної ваги та подрібнювали спочатку в агатовій ступці, а потім у кулевому млині.

Для оцінки вмісту органічної складової модифікованого ММТ було проведено термогравіметричне дослідження останнього. Дані ТГА ілюструють те, що вміст органічної складової становить близько 39 %, що практично відповідає його теоретичному вмісту.

Рентгенографічні дослідження показали (рис. 2), що монтморилоніт, модифікований ОУААХ, має значно більшу міжшарову відстань ($d_{001} = 1.7$ нм), ніж вихідна натрієва форма ММТ ($d_{001} = 1.23$ нм).

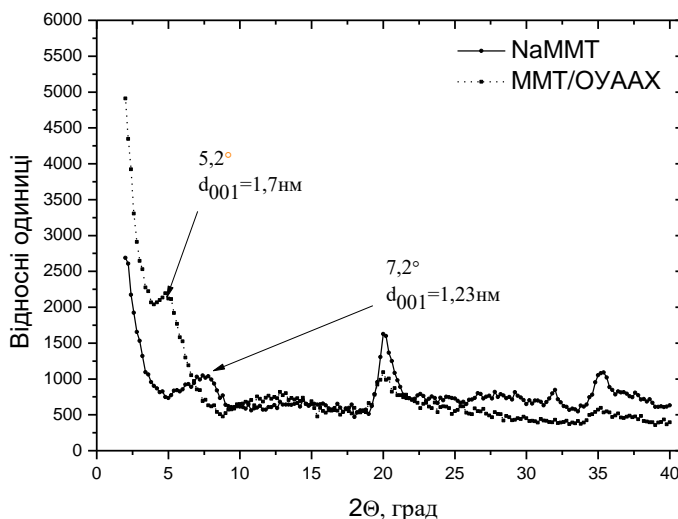


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків натрієвої форми та модифікованого олігоуретанамінамонійхлоридом монтморилоніту

Дослідження набухання модифікованого ММТ в органічних розчинах показало, що модифікований ММТ утворює стійкий гель у середовищі диметилформаміду. Утворення гелю свідчить про високий ступінь інтеркаляції розчинника у міжшаровий простір ММТ і утворення фізичної сітки.

Випробування полімерної матриці поліепоксиду та трьох зразків нанокompозитів на її основі з концентрацією модифікованого ОУААХ ММТ – 2 мас. % на розтягування показало, що спостерігається збільшення розривної міцності у 2.1 рази в порівнянні з вихідною полімерною матрицею.

1. Sinha R.S., Masami O. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28, N 11. – P. 1539–1641.

2. Xiong J., Zheng Z., Jiang H. et al. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite // Composites: Part A. – 2007. – V. 38, N 1. – P. 132–137.

3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

4. Decker C., Zahouily K., Keller L., Benfarhi S. Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37, N 22. – P. 4831–4838.

5. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V. 33, N 12. – P. 1119–1198.

6. Патент Україна МПК B28C3/00, C07C211/00. Спосіб одержання органічно модифікованого монтморилоніту / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – Опубл. 2012.

7. Патент Україна № 74739 МПК C 07 C 211/13. Олігоуретанамоній хлорид як поверхнево-активна речовина / Савельєв Ю.В., Гончар О.М. – Опубл. 2012.

8. Savelyev Yu.V., Gonchar A.N., Travinskaya T.V. Montmorillonite modified with oligourethane ammonium chloride and based nanostructured polymers // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – V. 1, N 4. – P. 87–93.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ІТЕРБІЙ-ІТТРІЄВИХ ФЕРРОГРАНАТІВ

Горбик П.П., Дубровін І.В., Абрамов М.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, nikolayabramov@gmail.com

Розвиток компонентної бази для НВЧ-електроніки йде за двома основними напрямками. Перший пов'язан з розробкою конструктивних рішень феритових пристроїв, що забезпечують задані до систем технічні та експлуатаційні вимоги. Другий - з розвитком технологічних основ створення та методів вдосконалення компонентної бази для систем НВЧ-електроніки.

Широке застосування в якості підкладок для мікросмужкових пристроїв НВЧ-електроніки знайшли полікристалічні ітрієві феррогранати різного складу. Такі властивості, як світіння і феримагнетизм, роблять гранати цікавими для технологічного використання тому, що призводять до можливості настройки властивостей гранатів шляхом утворення різних типів твердих розчинів. Постійно розширюється коло речовин і методів синтезу матеріалів зазначеного призначення. Значний інтерес представляють собою тверді розчини ітербій-ітрієвого фериту зі структурою гранату, що включає рідкоземельну сполуку.

Розроблена високоефективна методика синтезу нанокристалів $(Y_{1-x}Yb_x)_3Fe_5O_{12}$ методом хімічного осадження. Для ініціювання хімічних реакцій у водних розчинах прекурсорів, управління зародкоутворенням та формуванням нових фаз використовували мікрохвильове електромагнітне НВЧ випромінювання. Потужність НВЧ випромінювання варіювали від 0,14 до 1,4 кВт, змінюючи шпаруватість (відношення періоду повторення до ефективного тривалості імпульсу) процесу. Частота випромінювання становила 2,45 ГГц, час проведення процесу - від 6 до 66 хв.

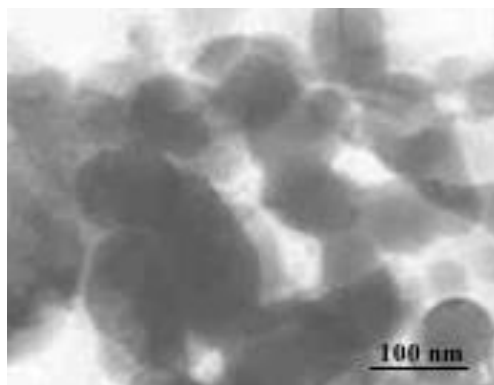


Рис.1. ПЕМ мікрофотографія наночастинок твердих розчинів.

Синтезовані однодоменні наночастинок твердих розчинів ітербій-ітрієвих феррогранатів. Досліджено їх кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні властивості методами рентгенофазового аналізу, просвічуєчої електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення і коерцитивної сили ансамблів наночастинок від концентрації компонентів твердих розчинів.

Розроблений метод отримання ультрадисперсних порошків дозволяє регулювати фазовий склад і розмір частинок матеріалів, які одержано шляхом зміни параметрів синтезу. Визначено технологічні параметри отримання однофазного матеріалу із середнім заданим розміром частинок 20,1 - 80,0 нм (рис.1). Значна кількість частинок має сферичну форму. На зразках, відпалених при 1100°C протягом 4 год, отримано значення σ_s . Питома намагніченість насичення синтезованих нанокристалів становить $\sim 70\%$ від відповідної величини порошків $(Y_{1-x}Yb_x)_3Fe_5O_{12}$ з розміром кристалів 2-30 мкм, що отримано твердофазним способом. Зниження питомої намагніченості насичення порошків, отриманих методом хімічного осадження, ймовірно, пов'язано зі зменшенням розміру частинок.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКУТЕРУДИТУ CoSb_3 , ЛЕГОВАНОГО АКСЕПТОРНОЮ ДОМІШКОЮ Cr

Горинь А.М., Ромака Л.П., Стадник Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

andriy.horyn@lnu.edu.ua

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування скутерудиту CoSb_3 акцепторними і/або донорними домішками, виявили високі значення термоелектричної добротності, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну і є сьогодні одними з найбільш досліджуваних.

Із визначення фактора добротності ($Z = \alpha^2 / \rho \kappa$), який вказує на придатність матеріалу до використання в якості термоелектричного перетворювача, слідує, що ефективний термоелектричний матеріал повинен поєднувати великі значення термоелектрорушійної сили (α) з малими значеннями питомого електроопору (ρ) і теплопровідності (κ). Одним із можливих методів збільшення фактора добротності, а також зміни знаку величини термоерс, є легування сполук, що володіють напівпровідниковими властивостями.

У кристалічній структурі скутерудиту CoSb_3 (структурний тип CoAs_3 , просторова група $Im-3$) атоми Co утворюють примітивну кубічну упаковку, а атоми Sb, об'єднуючись у групи аніонів $[\text{Sb}_4]$, займають позиції у шістьох із восьми октантів елементарної комірки [1]. Два порожніх октанти ікосаедричного типу, утворені октаедрами з атомів Sb навколо атомів кобальту, можуть заселяти катіони електропозитивних металів (M), що відповідає формулі $M_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Атоми M , займаючи порожні октанти у структурі скутерудиту, змінюють властивості кристалу. Впроваджуючи додаткові атоми у вакантні октаедри скутерудиту, впливають на електронну структуру матеріалу і таким чином проводять оптимізацію його електрокінетичних характеристик для досягнення максимальних значень фактора добротності.

Відомі два можливих способи впровадження додаткових атомів у кристалічну структуру CoSb_3 , це або включення додаткових атомів у порожні октанти структури CoSb_3 або утворення твердого розчину заміщення $\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{Sb}_3$.

Метою нашої роботи було дослідження електрофізичних властивостей скутерудиту CoSb_3 , сильно легованого атомами хрому.

Для дослідження фізичних властивостей твердого розчину на основі CoSb_3 синтезовано сплави за загальною формулою $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$ та $0,10$). Зразки масою 2 г синтезували з чистих металів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді. Для очищення газової атмосфери як гетер використовували губчастий титан. До складу шихти додавали надлишок (1%) Sb, зважаючи на його низьку температуру плавлення і високий тиск парів при синтезі. Для приведення сплавів до рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 870 К протягом 360 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0м ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання). Для обчислення періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [2]. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоерс відносно міді зразків у діапазонах температур 80 - 400 К.

Згідно з рентгенофазовим аналізом, синтезовані зразки $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07$ та $0,10$) належать до структурного типу CoAs_3 [1] (просторова група $Im-3$). Сплав складу $\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Sb}_3$ містить домішки другої фази (CoSb_2). У межах твердого розчину простежується незначне збільшення періоду ґратки від $a = 0,90357(3)$ нм до $a = 0,90415(1)$ нм для зразка з максимальним ($x = 0,07$) вмістом хрому. Нам не вдалося поміряти електрофізичні властивості усіх синтезованих зразків у зв'язку з їх частковим руйнуванням в процесі гомогенізувального відпалювання. У роботі [3] показано, що скутерудит CoSb_3 у процесі відпалу у вакуумованій атмосфері деградує. Відбувається сублімація стибію, що

приводить до руйнування зразка, а фаза CoSb_3 частково перетворюється на CoSb_2 . З отриманих результатів вимірювання залежності питомого опору від температури для зразків складу $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ ($x = 0,005, 0,03, 0,05, 0,07$) випливає, що залежність $\rho(T)$ має напівпровідниковий характер. За концентрації хрому ($x = 0,005, 0,03$ та $0,05$) у твердому розчині $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$, значення термоерс зростають з ростом температури і мають від'ємні значення. На залежності $\alpha(T)$ зразка $\text{Cr}_{0,07}\text{Co}_{0,93}\text{Sb}_3$ при температурі ~ 113 К спостерігається зміна знаку термоерс з від'ємного на додатний, що свідчить про зміну знаку основних носіїв струму. Подібна зміна знаку термоерс з від'ємного на додатний відбувається і у чистій сполуці CoSb_3 , але при значно вищій температурі (~ 500 К) [4]. Треба відзначити, що для зразка $\text{Cr}_{0,07}\text{Co}_{0,93}\text{Sb}_3$ максимальне додатне значення термоерс сягає ~ 255 мкВ/К, що є значно більшим, ніж для базової сполуки CoSb_3 .

За результатами проведених досліджень встановлено, що легований скутерудит $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ так само проявляє напівпровідниковий характер провідності, як і вихідна сполука CoSb_3 . Уведення атомів хрому у кристалічну структуру CoSb_3 приводить до генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи. Проведені дослідження свідчать, що ймовірно атоми хрому заміщають у структурі CoSb_3 атоми кобальту, однак це твердження потребує додаткового вивчення.

1. Jeitschko W., Braun D. $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs_3 -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides // *Acta Crystallogr. B.* 1977. Vol. 33(11). P. 3401–3406.

2. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.

3. Zhao D., Tian Ch., Liu Y., Zhan Ch., Chen L. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 3166–3171.

4. Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka Sh. Thermoelectric properties of CoSb_3 // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 315. P. 193–197.

КОНТРОЛЬОВАНИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ В ФОРМІ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК МІКРОННОГО РОЗМІРУ

Гузенко Н.В., Габчак О.Л.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

guznataliia@gmail.com

Нові відкриття і вдосконалені процеси в виробництві пластмаси, паперу, а так само фармацевтичної індустрії, де широко застосовується карбонат кальцію, вимагають використання високоякісних типів продуктів, що складаються з частинок, кристалічна фаза, морфологія, розмір і розподіл за розмірами яких строго контролюються і можуть бути змінені відповідно до заданих вимог. Проте на сьогоднішній день технологія отримання неагрегованих частинок карбонату кальцію однакового розміру в мікронному діапазоні розвинена недостатньо [1-3]. Задача синтезу однорідних за розмірами пористих сферичних частинок карбонату кальцію може бути вирішена лише при ретельному виборі умов проведення експерименту та врахуванні багатьох факторів: концентрації вихідних розчинів, швидкості введення другого реагенту, інтенсивності, характеру та часу перемішування, використання додаткових структуроутворюючих речовин та інше.

В роботі будова мікрочастинок CaCO_3 , синтезованих з розчинів хлориду кальцію та карбонату натрію високої концентрації (0,33 М), була охарактеризована за допомогою методів мікроскопії, низькотемпературної адсорбції аргону та азоту, рентгенофазного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Показано, що при застосуванні магнітної мішалки при одночасному введенні та невеликої інтенсивності перемішування розчинів реагентів можуть бути отримані крупні (7,8–11,4 мкм) непористі ($\text{SBET} = 0,40\text{--}0,48$ м²/г) частинки CaCO_3 ,

кристалічна модифікації яких була представлена виключно кальцитом (рис. 1 а). Ймовірно, в цих умовах, коли перемішування є незначним, відбувається утворення невеликої кількості зародків кристалів кальциту, які швидко ростуть в перші секунди перебігу реакції.

При невеликих швидкостях введення розчину Na_2CO_3 у розчин CaCl_2 та рівномірному перемішуванні за допомогою лопатевої мішалки з інтенсивністю 500, 750, 1000 об./хв. отримані досить однорідні за розмірами (3,6-4,5 мкм) пористі сферичні частинки карбонату кальцію (рис. 1 б-1 г). Експериментально отримані значення питомої поверхні для цих зразків ($\text{SBET} = 10,2-16,6 \text{ м}^2/\text{г}$) в 21-27 разів перевищують значення, розраховані теоретично для непористих частинок тих же розмірів, що свідчить про існування внутрішньої поверхні. Ймовірно, низьке співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{CaCl}_2$ на початкових етапах додавання розчину карбонату натрію сприяє зародкоутворенню переважно ватериту; так його вміст в кінцевому зразку є значним. Рівномірне, досить інтенсивне перемішування не сприяє росту крупних кристалів, навпаки, відбувається формування великої кількості дрібних кристалів ватериту і кальциту, які за даних умов агрегують в досить однорідні сфероліти мікронного розміру.

При високій інтенсивності перемішування (2000 об./хв.) сила зовнішнього впливу, вірогідно, значно перевищує сили міжчастинкової взаємодії, і агрегування кристалів не відбувається, про що свідчить відсутність чітких структур мікронного розміру на фотографії (рис. 1 д). Отримане значення питомої площі поверхні для даного зразка ($S_{\text{BET}} = 6,58 \text{ м}^2/\text{г}$) можна пояснити малим розміром частинок. Високий вміст кальциту може бути наслідком більшої швидкості трансформації ватериту в більш стабільну форму, або ж, можливо, що зародкоутворення кальциту є термодинамічно більш вигідним в цих умовах з самого початку.

Враховуючи той факт, що всі процеси трансформації карбонату кальцію проходять через стадію розчинення, є досить тривалими в часі і в присутності розчинника відбуваються до встановлення термодинамічної рівноваги, час контакту з розчином теж значно впливає на кінцевий склад отриманого зразка. В нашому досліді після перемішування за допомогою лопатевої мішалки протягом 8 хвилин при 1000 об./хв. було отримано неоднорідний зразок, в якому разом з частинками сферичної морфології присутня значна кількість дрібних частинок, які можуть бути наслідком перекристалізації (рис. 1 е).

Результати аналізу синтезованих зразків свідчать про те, що для отримання однорідних пористих частинок CaCO_3 сферичної морфології необхідне швидке зародкоутворення значної кількості дрібних кристалів, які при певних умовах перемішування будуть утворювати сферичні агрегати. За нашими даними оптимальним можна вважати високу концентрацію вихідних розчинів та перемішування протягом близько 2 хвилин з інтенсивністю 500-1000 об./хв. В таких умовах було синтезовано ще декілька зразків, які показали задовільну відтворюваність розмірів частинок (3,8-5,5 мкм) та їх структури.

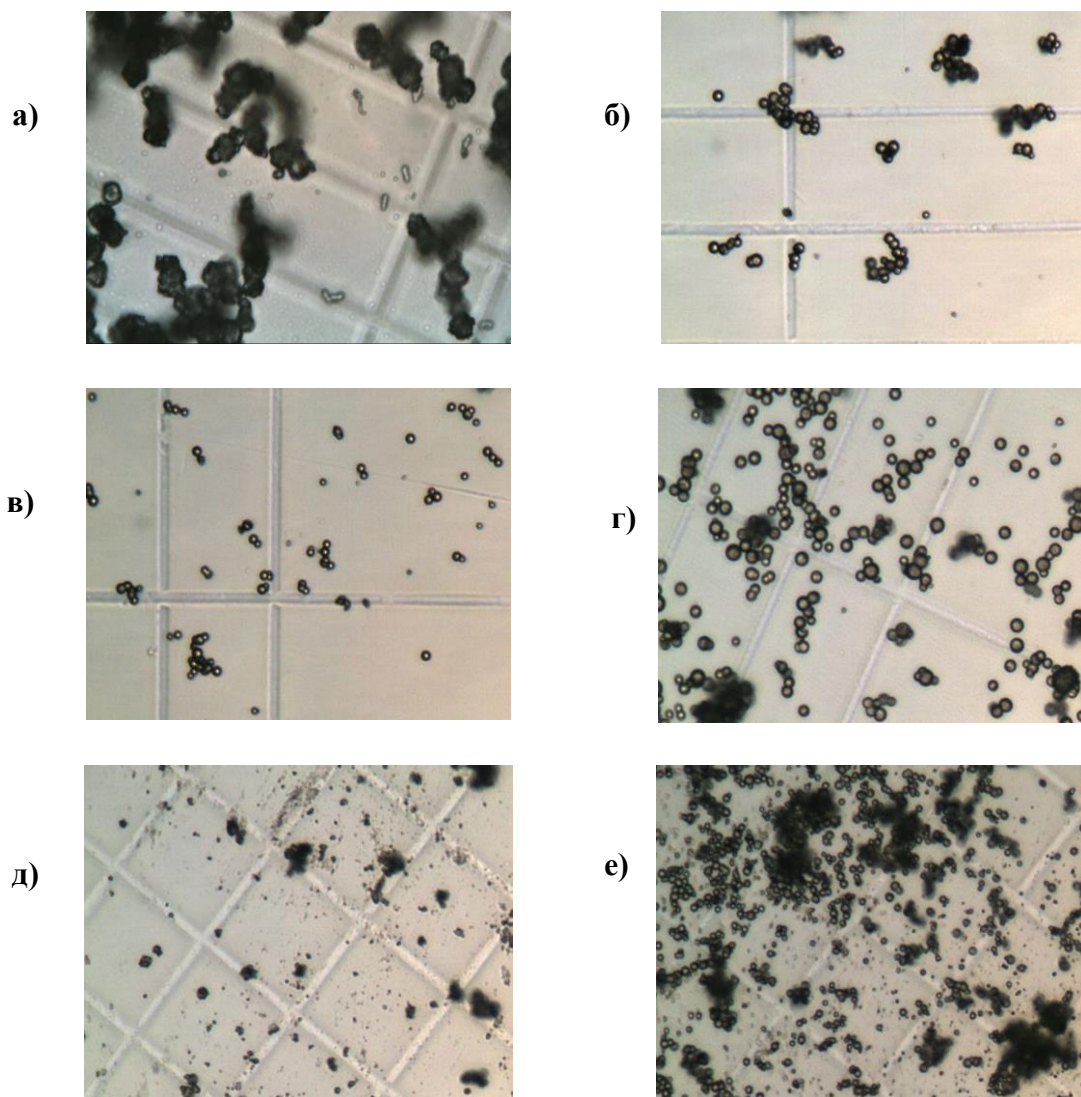


Рис. 1. Мікрофотографії зразків CaCO_3 , синтезованих за допомогою магнітної (а), лопатевої мішалки при перемішуванні з інтенсивністю 500 (б), 750 (в), 1000 (г) та 2000 об./хв. протягом 2 хвилин (д) та лопатевої мішалки при перемішуванні з інтенсивністю 1000 об./хв. протягом 8 хвилин (е).

1. Biradar S., Ravichandran P., Gopikrishnan R., Goornavar V., Hall J.C., Ramesh V., Baluchamy S., Jeffers R.B., Ramesh G.T. Calcium carbonate nanoparticles: synthesis, characterization and biocompatibility // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – 11, № 8. – P. 6868-6874.

2. Gorna K., Hund M., Vučak M., Gröhn F., Wegner G. Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – 477. – P. 217–225.

3. Mihret Abebe, Niklas Hedin, and Zoltán Bacsik. Spherical and Porous Particles of Calcium Carbonate Synthesized with Food Friendly Polymer Additives // *Crystal Growth Design* – 2015. – 15, № 8. – P. 3609–3616.

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ВІДПАЛЕНИХ АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)

Даниляк М.-О.М., Бойчишин Л.М., Хрущук Х.І.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

hrystynahrushchykchemist@ukr.net

Одним із багатьох чинників впливу на фізико-хімічні властивості аморфних матеріалів є їхня морфологія поверхні. Морфологію поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ досліджено методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). На рис. 1 наведено нанорельєф контактних поверхонь відпалених у вакуумі зразків сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ протягом 1 год при температурі 696 К та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при температурі 798 К, які відповідають піку першої стадії кристалізації на ДСК-кривих [1].

Поверхні відпалених зразків є неоднорідними, відпал АМС протягом 1 год у вакуумі спричинює ущільнення та диспергування частинок поверхневих шарів. Зміна морфології поверхні сплавів внаслідок відпалу зумовлена процесами нанокристалізації та високотемпературним окисненням поверхні.

На основі даних отриманих методом АСМ визначені за програмою Nova основні параметри шорсткості: середнє значення шорсткості R_a , середньо-квадратичне значення шорсткості R_q , параметр асиметрії R_{sk} , коефіцієнт надлишку R_{ka} та максимальну різницю між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках R_z (табл. 1).

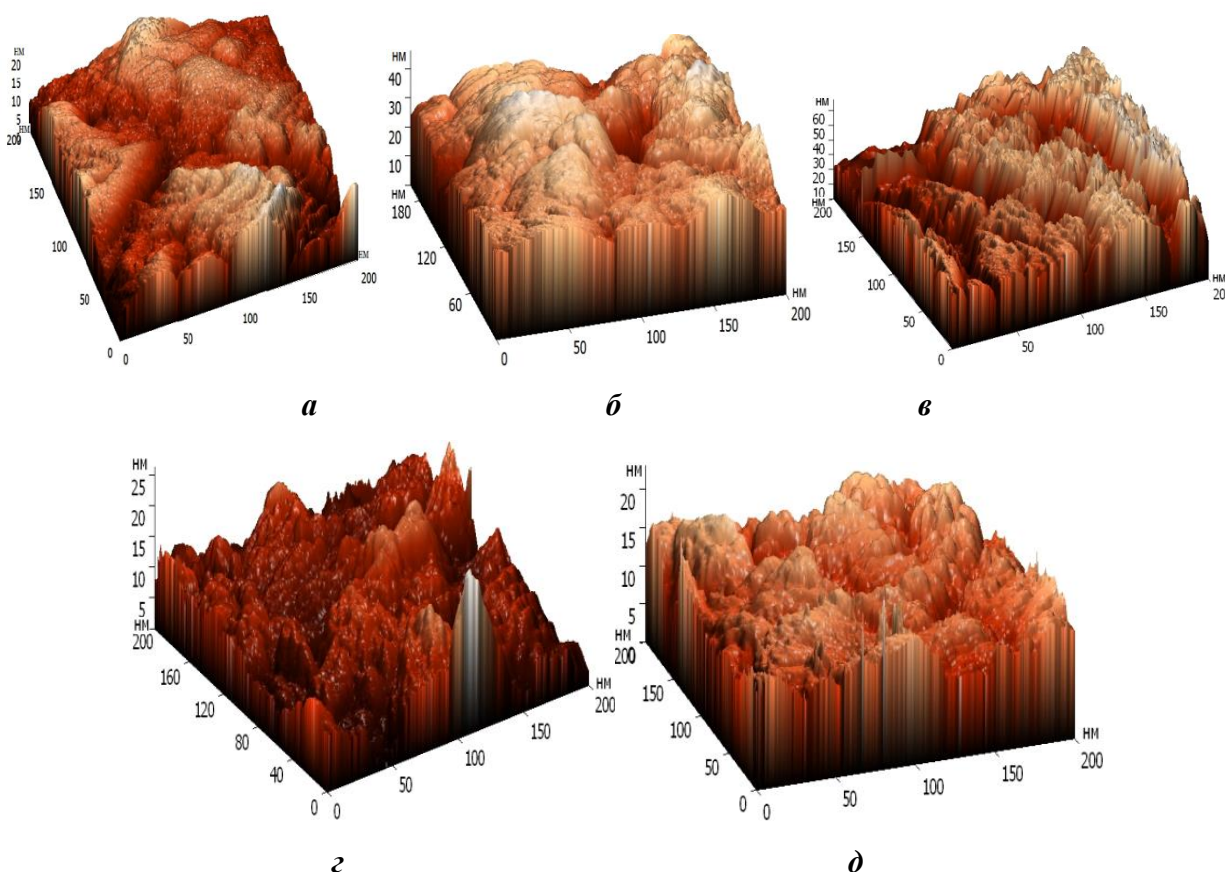


Рис. 1 3D-зображення рельєфу контактної поверхні сплавів відпалених у вакуумі: а – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; б – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; в – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; г – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; д – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Таблиця 1 Параметри шорсткості контактної поверхні відпалених сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ при температурі 696 К та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при температурі 798 К

Склад сплаву	R_a , нм	R_q , нм	R_{sk}	R_{ka}	R_z , нм
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	2,68	3,34	-0,22	0,07	12,06
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	3,92	5,25	-1,10	5,22	29,31
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	10,42	12,58	-0,33	-0,63	33,85
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	4,41	5,71	-0,50	0,61	27,69
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	3,16	5,19	-1,63	19,17	50,13

З даних наведених у табл. 1 видно, що для АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ значення параметра середньоарифметичної шорсткості є найвищим, що свідчить про найвищий ступінь модифікації під час відпалу поверхні саме цього сплаву. Найбільша відстань між максимумом та мінімумом R_q , характерна для відпаленого у вакуумі сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, де $R_q = 12,58$ нм. Нелегований вихідний сплав має найменше значення шорсткості, тобто є найгладкішим. Параметр асиметрії $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, відпаленого у вакуумі, є найбільшим $R_{sk} = -1,63$.

У випадку АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ відпаленого у вакуумі значення коефіцієнту надишки від'ємне, а решти відпалених сплавів – додатні. Тобто крива розподілу густини ймовірності цього сплаву має нижчу та пологішу вершину, решта сплавів – вищу та гострішу.

Таким чином, морфологія поверхні є важливою характеристикою аморфних матеріалів та залежить від багатьох факторів, а саме методу синтезу аморфних сплавів, їхнього композиційного складу чи модифікації АМС.

1. Бойчишин Л.М. Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ легуваних рідкісноземельними металами / Л.М. Бойчишин, М.–О.М. Даниляк, Б.Я. Котур, Т.М. Міка // Фіз. хім. тв. тіла. – 2017. – Т. 18(1). – С. 122–128.

РОЗМАХ АВТОКОЛИВАНЬ ПОЛІЗЕРНИСТОГО ЗАПОВНЕННЯ ОБЕРТОВОГО БАРАБАНА

Дейнека К.Ю.

Технічний коледж Національного університету водного господарства
та природокористування, м. Рівне, deineka-kateryna@ukr.net

Поведінка зернистого заповнення обертового барабана має яскраво виражений нестійкий характер. У [1] розроблено аналітичну модель якісних умов та факторів стійкості усталеного руху машинного агрегату, робочою машиною якого є стаціонарно обертовий барабан зі зернистим заповненням.

Автоколивання завантаженого барабана виникають у вигляді пульсацій заповнення у поперечному перерізі обертової камери. Чинниками самозбудження автоколивань полізернистого заповнення камери обертового барабана є дилатансія заповнення та демпфуюча дія частинок дрібної фракції на взаємодію частинок крупної фракції.

Додатна зсувна дилатансія полягає у збільшенні об'єму зернистого матеріалу, шляхом розпорошення, внаслідок зсувної деформації при переміщенні частинок у напрямку, що є нормальним до напрямку зсування. Розмах автоколивань є різницею між максимальним та мінімальним значенням дилатансії заповнення за період коливань.

У [2] було оцінено технологічну ефективність автоколивних процесів подрібнення в барабанних млинах. Інтенсивність пульсацій завантаження при самозбудженні у значній мірі визначається розмахом автоколивань. Проте вплив структури полізернистого внутрішньомлиного завантаження на розмах автоколивань залишається невивченим.

За мету дослідження було прийнято встановлення закономірностей впливу структури двофазного полізернистого заповнення камери обертового барабана на розмах автоколивань.

Як метод досліджень було застосовано візуальний аналіз картин руху заповнення у поперечному перерізі камери обертового барабана та вимірювання дилатансії. Цифрова відеозйомка руху заповнення здійснювалась із частотою 24 кадри за секунду.

Як робоче середовище використовувався двофракційний полізернистий матеріал. Крупна фракція моделювала молотильні тіла барабанного млина, а дрібна – частинки подрібнюваного матеріалу. Крупну фракцію складали сферичні частинки незв'язного зернистого матеріалу зі середнім розміром $d=2,2 \cdot 10^{-3}$ м. Дрібну фракцію становив цемент.

Як змінні фактори експериментальних досліджень було вибрано ступінь заповнення проміжків між частинками крупної фракції у стані спокою частинками дрібної фракції κ_m , відносний розмір частинок крупної фракції у камері барабана d_{2R} та ступінь заповнення камери у стані спокою κ :

$$\kappa_m = w_m / (0.4\kappa\pi R^2 L), \quad d_{2R} = d / (2R), \quad \kappa = \kappa / (\pi R^2 L),$$

де w – об'єм порції крупної фракції у стані спокою, w_m – об'єм порції дрібної фракції, 0.4 – об'ємна частка проміжків між сферичними частинками крупної фракції у стані спокою, R – радіус камери, L – довжина камери.

Дискретні значення змінних факторів становили: $\kappa_m=0, 0.25, 0.5$ та 1 , $d_{2R}=0.00519, 0.00733, 0.0104, 0.0147, 0.0208, 0.0293, 0.0415$ та 0.0587 , ($R=212, 150, 106, 75, 53, 37.5, 26.5$ та 18.75 мм), $\kappa=0.25, 0.35$ та 0.45 .

Розмах автоколивань оцінювати за величиною його приросту: $R_v = v_{max}/v_{min} - 1 = S_{max}/S_{min} - 1$, де $v_{max} = S_{max}/(\kappa\pi R^2)$ – максимальне, $v_{min} = S_{min}/(\kappa\pi R^2)$ – мінімальне значення дилатансії за один період пульсацій заповнення; S_{max} – максимальне, S_{min} – мінімальне значення площі поперечного перерізу розпорошеного заповнення камери на картині руху за один період пульсацій.

Отримані результати експериментальних досліджень значень розмаху автоколивань зведено у табл. 1. Для аналізу було одержано графічні залежності максимального розмаху автоколивань R_v від відносного розміру частинок крупної фракції d_{2R} та вмісту у заповненні частинок дрібної фракції κ_m (рис. 1-3).

Таблиця 1 Результати експериментальних досліджень значень максимального розмаху автоколивань R_v у залежності від зміни κ_m , d_{2R} та κ

κ	κ_m	d_{2R} (R, мм)							
		0,00519 (212)	0,00733 (150)	0,0104 (106)	0,0147 (75)	0,0208 (53)	0,0293 (37,5)	0,0415 (26,5)	0,0587 (18,75)
0,25	0	1,363	1,36	1,357	1,35	1,34	1,32	1,23	0,952
	0,25	0,53	0,590	0,66	0,75	0,85	0,95	1,05	1,088
	0,5	0,17	0,235	0,34	0,47	0,64	0,83	1,02	1,224
	1	0,44	0,494	0,57	0,680	0,82	0,980	1,17	1,36
0,35	0	0,642	0,64	0,639	0,637	0,632	0,624	0,597	0,544
	0,25	0,15	0,185	0,227	0,28	0,35	0,42	0,49	0,576
	0,5	0,094	0,128	0,178	0,24	0,31	0,4	0,5	0,608
	1	0,007	0,034	0,079	0,14	0,23	0,34	0,47	0,64
0,45	0	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176	0,176
	0,25	0,141	0,145	0,15	0,156	0,162	0,168	0,173	0,176
	0,5	0,154	0,158	0,163	0,167	0,17	0,173	0,175	0,176
	1	0,005	0,018	0,033	0,053	0,078	0,107	0,14	0,176

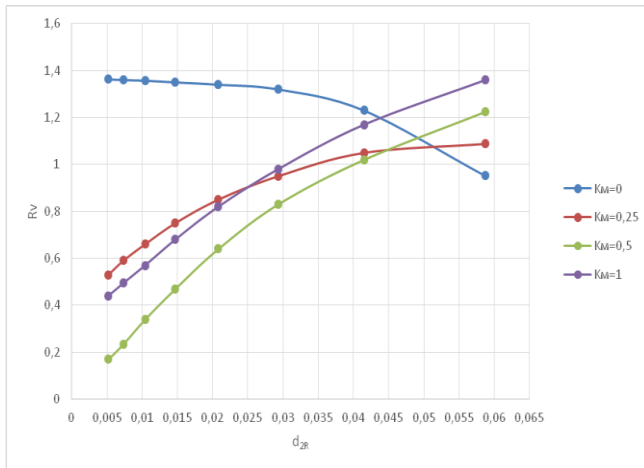


Рис. 1. Залежності R_v від d_{2R} при $\kappa_M=0, 0.25, 0.5$ та 1 для $\kappa=0.25$.

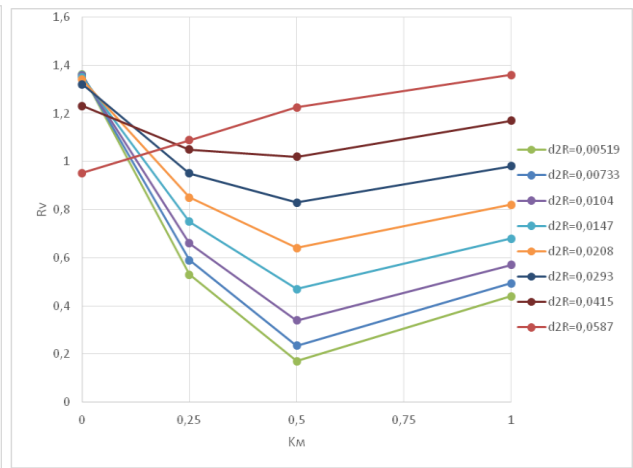


Рис. 2. Залежності R_v від κ_M при $d_{2R}=0.00519, 0.00733, 0.0104, 0.0147, 0.0208, 0.0293, 0.0415$ та 0.0587 для $\kappa=0.25$.

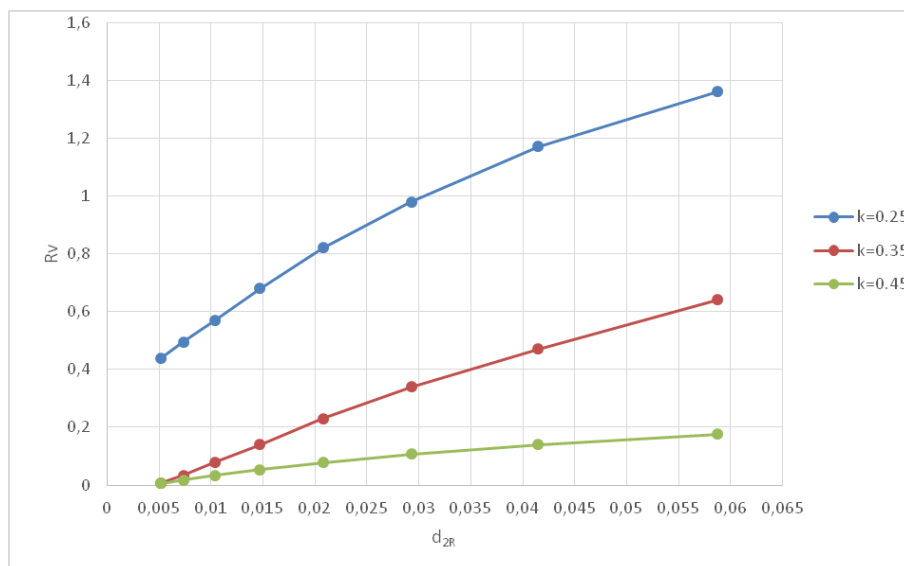


Рис. 3. Залежності R_v від d_{2R} при $\kappa=0.25, 0.35$ та 0.45 для $\kappa_M=1$.

Із рис. 1 випливає, що, за відсутності дрібної фракції у заповненні $\kappa_M=0$, R_v зростає зі зменшенням d_{2R} . Натомість, за наявності дрібної фракції $\kappa_M>0$, R_v спадає зі зменшенням d_{2R} . Інтенсивність зростання R_v , за відсутності дрібної фракції $\kappa_M=0$, та спадання R_v , за наявності такої фракції $\kappa_M>0$, при зменшенні d_{2R} , різко посилюється зі зменшенням κ .

Із рис. 2 випливає, що R_v спадає зі збільшенням вмісту κ_M . Інтенсивність спадання R_v посилюється зі зменшенням d_{2R} та різко посилюється зі зменшенням κ .

За відсутності дрібної фракції $\kappa_M=0$, R_v зростає зі зменшенням d_{2R} . Інтенсивність зростання R_v , зі зменшенням d_{2R} , посилюється зі зменшенням ступеня κ .

Із рис. 3 випливає, що, за наявності дрібної фракції $\kappa_M>0$, R_v спадає зі зменшенням d_{2R} . Інтенсивність спадання R_v , при зменшенні d_{2R} , посилюється зі збільшенням κ_M , зі зменшенням κ та при малих значеннях d_{2R} .

Вплив частинок дрібної фракції посилює зв'язні властивості частинок незв'язної крупної фракції. Такий зв'язний вплив спричинює явища одночасного зчеплення та

зрідження заповнення. Зчеплення виникає поблизу стінки камери внаслідок злипання шарів, аутогезії, та налипання на тверду стінку, адгезії. Зрідження виникає у центральній частині камери і проявляється у взаємному проковзуванні шарів заповнення.

Зв'язний вплив дрібної фракції спотворює характер трифазного режиму руху незв'язного однофазного монодисперсного заповнення. Твердотільна зона заповнення поглинає зсувний шар на вільній поверхні, розшаровується і трансформується у зріджений валик, що циркулює із внутрішнім проковзуванням. Зона невідного падіння заповнення трансформується у вихровий валик, який, зі збільшенням швидкості обертання барабана, ущільнюється і перетворюється на фрагмент малорухливого пристінкового шару.

Прояв зв'язного впливу дрібної фракції, що спричинює одночасне зчеплення і зрідження, посилюється зі збільшенням κ_m та зменшенням d_{2R} . Натомість прояв зчеплення посилюється зі зменшенням κ , а прояв зрідження посилюється зі збільшенням κ .

Послаблення розпорошення зони невідного падіння, внаслідок зчепного впливу дрібної фракції, обмежує величину дилатансії та спричинює зниження R_v .

Таким чином отримані результати дозволяють сформулювати такі висновки.

1. Встановлено ефект спотворення характеру усталеного трифазного режиму руху двофракційного полізернистого заповнення камери обертового барабана при самозбудженні автоколивань.

2. Ефект проявляється внаслідок посилення зв'язних властивостей частинок незв'язної крупної фракції заповнення під впливом частинок дрібної фракції.

3. Зв'язний вплив спричинює явища зчеплення поблизу стінки камери, внаслідок злипання шарів заповнення і налипання на стінку, та зрідження у центральній частині камери у вигляді взаємного проковзування шарів.

4. Збільшення вмісту дрібної фракції у заповненні та зменшення відносного розміру частинок крупної фракції у камері посилюють зчеплення та зрідження. Зменшення ступеня заповнення камери посилює зчеплення та послаблює зрідження.

5. Максимальний розмах автоколивань спадає із посиленням зв'язних властивостей двофракційного заповнення.

6. При однофракційному заповненні розмах автоколивань зростає зі зменшенням відносного розміру частинок та ступеня заповнення камери.

7. При двофракційному заповненні розмах автоколивань зростає зі зменшенням вмісту дрібної фракції, збільшенням відносного розміру частинок крупної фракції та зменшенням ступеня заповнення камери.

1. Deineka K. Yu., Naumenko Yu. V. The tumbling mill rotation stability // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2018. – № 1 (163). – P. 60–68.

2. Deineka K., Naumenko Yu. Revealing the effect of decreased energy intensity of grinding self-excitation of auto-oscillating of the intrachamber fill // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. – V. 1, Is. 1 (97). – P. 6-15.

ВПЛИВ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВУГІЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Димитрюк Т.М., Макарова К.В., Кручко І.М.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України,

tanjadymitrjuk@gmail.com

Енергетичний розвиток світової економіки потребує інтенсивного використання енергоресурсів, серед яких нині і в перспективі провідна роль належатиме вугіллю, запаси якого найбільші у світу. Використання вугілля як суспензійного палива на енергогенеруючих установках дозволяє зменшити викиди парникових газів у навколишнє середовище. Використання як дисперсійне середовище рідких органічних речовин підвищує теплотворну здатність вугільних суспензій, а також зробить можливим їх використання при низьких температурах [1].

Головною проблемою при використанні висококонцентрованих вугільних суспензій (ВВС) є їх стабільність. Для промислового застосування ВВС необхідно, щоб через 21 день кількість осаду не перевищувало 20% від загального об'єму системи. Введення до складу дисперсних вугільних суспензій наночастинок SiO_2 , дозволило значно підвищити стабільність водовугільних суспензій [2-3]. Тому основною метою нашої роботи було вивчення впливу концентрації стабілізатора на стабільність та реологічні властивості висококонцентрованих вугільних дисперсних систем на основі рідкого органічного середовища.

Для отримання висококонцентрованих спиртоводовугільних суспензій як тверду фазу використовували вугілля марки ДГ (табл.1) розміром часточок $d \leq 0,25$ мм. Дисперсну фазу змішували з дисперсійним середовищем (пропанол+вода), з додаванням 0,5 % від маси твердої фази диспергатора-пластифікатора (олеїнова кислота). Як стабілізатори ВВС використовували поліетиленоксид (ПЕО, $M_n = 600$ тис.) та гідрофобний аеросил марки АМ-1-300. Реологічні параметри суспензій визначали на приладі "Rheotest-2" за допомогою вимірювальної системи S/S_2 (коаксіальні гладкі циліндри) в діапазоні швидкостей зсуву $1,0-437,4 \text{ s}^{-1}$ за стандартною методикою, яка додається до приладу.

Таблиця 1. Технічний і елементний аналіз вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, мас. %			Елементний склад, % на <i>daf</i>				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	O	S
ДГ	9,3	22,3	43,8	76,2	4,9	1,1	13,7	4,1

Згідно технологічними вимогами висококонцентровані паливні дисперсні системи на основі вугілля повинні мати в'язкість, яка не перевищує $1,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [4]. Реологічні властивості суспензій визначаються концентрацією твердої фази, її гранулометричним складом і формою частинок, а також характером міжчасточкових взаємодій. У промисловості паливні дисперсні системи піддаються різним видам механічних впливів в досить широкому діапазоні швидкостей зсуву, що може привести до загущення або втрати текучості, тому нами були побудовані криві течії (рис. 1) спиртоводовугільних суспензій, що дозволяють простежити зміну зазначених параметрів у залежності від прикладеного навантаження. Залежність напруги зсуву від швидкості зсуву відхиляється від лінійної, а криві текучості мають вигляд увігнутих ліній, це вказує що руйнування структури, стабілізованої АМ-1-300 (рис. 1, крива 1) відбувається при менших значеннях напруги зсуву ніж суспензії, стабілізованої стиромалю технічною (рис. 1, крива 2).

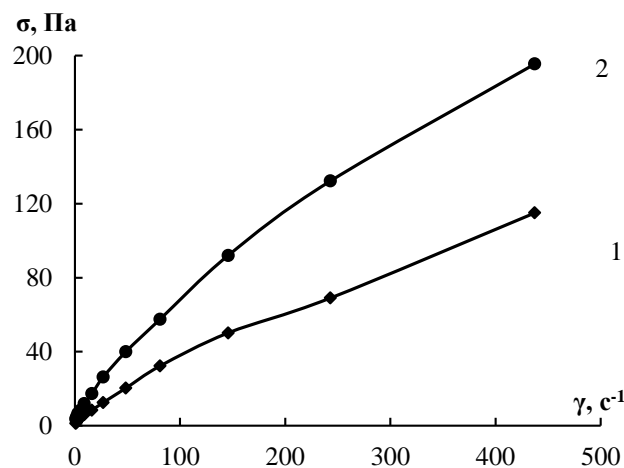


Рис.1. Реологічні властивості спиртоводовугільних суспензій стабілізованих:
1 – АМ-1-300, 2 – стиромалю технічною

Необхідно також встановити, яким чином концентрація стабілізатора впливає на в'язкість спиртоводовугільних суспензій. При дослідженні впливу стабілізаторів та їх концентрації на в'язкість та стабільність було встановлено, що мінімальна в'язкість спостерігається у спиртоводовугільних суспензіях стабілізованих АМ-1-300 при концентрації стабілізатора 0,005 г/100 г вугілля (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив концентрації стабілізатора на реологічні властивості і стабільність ВВС

Концентрація вугілля	Концентрація стабілізатора, г/100 г	АМ-1-300		ПЕО	
		η_{ef} , Па·с	Стабільність, доба	η_{ef} , Па·с	Стабільність, доба
ДГ ($C_T=50\%$)	0,001	1,06	2	1,45	1
	0,005	1,19	10	1,33	2
	0,010	1,92	-	1,23	

Встановлено, що кращим стабілізатором для отримання спиртоводовугільних суспензій вугілля є АМ-1-300. Системи мають більшу стабільність порівняно з суспензіями стабілізованими ПЕО. Результати дослідження реологічної поведінки висококонцентрованих спиртоводовугільних з додаванням гідрофобного аеросилу АМ-1-300 показав, що системи проявляють псевдопластичний характер течії, і можуть використовуватися в енергогенеруючих установках як паливні дисперсні системи.

1. Савіцький Д. П. Макаров А.С., Садовський Д.Ю. Фізико-хімічні аспекти отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних відходів // Вісн. НАН України. – 2015. – № 3. – С. 62–72.

2. Mishra S.K. Senapati P.K., Panda D. Rheological Behavior of Coal-Water Slurry // Energy Sources. – 2012. – V. 24, № 2. – P. 159–167.

3. Савицкий Д. П., Макарова Е. В., Макаров А.С. Применение наночастиц пирогенного диоксида кремния для стабилизации и регулирования реологических свойств водных суспензий угля // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015.–Т. 13, № 1.– С. 15–24.

4. Макарова Е.В., Макаров А.С., Савицкий Д.П., Боровик Н.И. Влияние концентрации водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий антрацита // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т.5. № 2. – С. 236–240.

МОДИФІКУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ПІРОВУГЛЕЦЕМ З КАРБОНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Дубровіна Л.В.¹, Вишневський О.А.², Дубровін І.В.³, Огенко В.М.⁴

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України,
dubrovina@ua.fm

²Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П.Семененка НАН України,

³Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

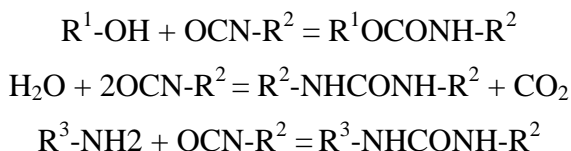
⁴Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України

Керамічні мембрани завдяки їх високій термічній та механічній стійкості широко застосовуються у баромембранному способі поділу рідких середовищ (мікро-, ультра-, нанофільтрація і зворотний осмос). Одним з головних недоліків мембран з кераміки є неоднорідний розмір пір. Найбільш перспективним способом вирішення даної проблеми є модифікування керамічних мембран різними речовинами, наприклад піровуглецем. При твердофазній карбонізації плівок органічних або полімерних прекурсорів, нанесених на мембрану, вуглець концентрується в об'ємі пір мембрани або на їх поверхні. Раніше ми використовували цей метод для модифікації мембран з оксиду алюмінію [1].

Метою даної роботи було модифікування трубчастих керамічних мембран піровуглецем з полімерних прекурсорів на основі поліізоціанату.

Склад мембран вивчали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з джерелом випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$) в діапазоні кутів від 5 до 70 ° 2 Θ . Морфологію поверхні поперечних зрізів зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія).

Модифікували трубчасті керамічні мембрани з глинистих мінералів виробництва Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Полімерні прекурсори карбонізації отримували безпосередньо в порах мембран з поліізоціанату (ПІЦ) та лапролу (поліоксіалкілентріол, що містить 70% оксіетиленових і 30% оксіпропіленових ланок) або ПІЦ і водного розчину сухого молока. NCO-групи ПІЦ легко реагують з гідроксильними групами, молекулами води, амінами та ін. [2, 3].



При реакції ПІЦ з лапролом у порах мембрани утворюється поліуретан (мембрана II). В порах мембрани III з суміші полімерів від реакції NCO-груп ПІЦ з функціональними групами компонентів молока (амінокислоти, вуглеводи та жири) і водою. Ці полімери мають в своєму складі уретанові, сечовинні та амідні угруповання. При карбонізації при 800 °С в потоці аргону з полімерів утворюється модифікатор мембран - піровуглець.

Після карбонізації колір мембран змінився від злегка жовтуватого до чорного з металевим блиском, що свідчить про утворення на поверхні і в порах мембрани піровуглецю і, можливо, графіту. На дифрактограмах зразків від модифікованих мембран рефлекси Карбону виділити неможливо, тому що вони дуже слабкі в порівнянні з рефлексами матеріалу мембрани (концентрація піровуглецю занадто низька). Непрямо на утворення Карбону показує збільшення відносної інтенсивності рефлексів вуглецю при 26,6 і 44,0 2 Θ , які перекриваються рефлексами від матеріалу вихідної мембрани.

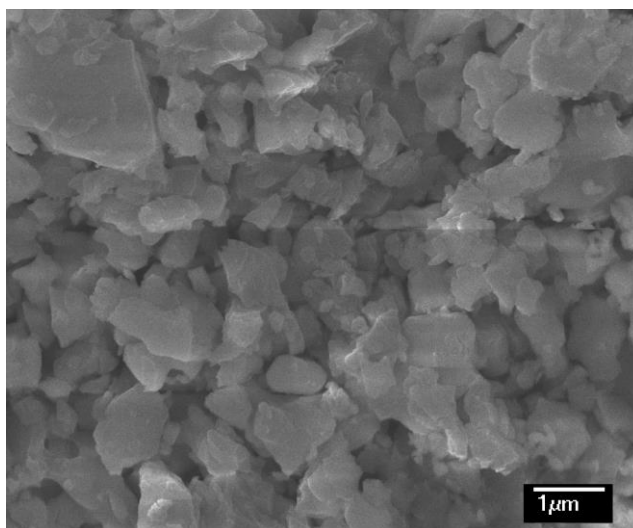
Деякі властивості модифікованих мембран наведені в таблиці. Як видно з цієї таблиці в результаті модифікації зменшилися уявна густина і пористість зразків. Це свідчить про присутність в порах модифікованих мембран піровуглецю (вуглець легше, ніж кераміка).

На рис. 1 представлені мікрофотографії СЕМ вихідної та модифікованих мембран. З цього рисунку видно, що вихідна мембрана складається з різних за розміром спечених частинок кераміки (рис.1а). В мембрані II модифікатор утворює агрегати спеченого

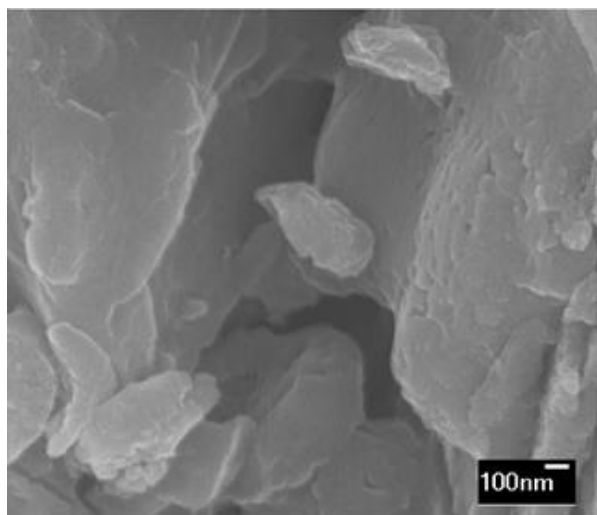
пировуглецю, які розташовані в поровому просторі (рис. 1б). У мембрані III модифікатор представлений не тільки такими ж агломератами, але і оболікає структурні елементи матеріалу мембрани (рис. 1в). Розмір частинок модифікувача складає від декількох десятків нм до декількох мкм.

Таблиця Щільність і пористість модифікованих пировуглецем мембран

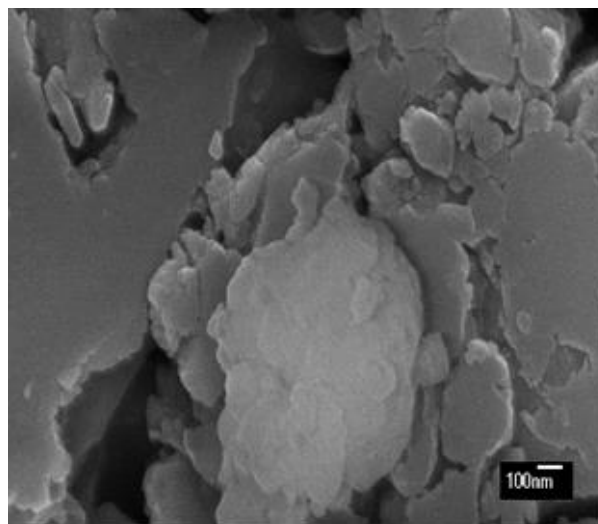
Зразок	Прекурсор карбонізації	Уявна щільність, $d_{\text{уяв}}, \text{г/см}^3$	Пористість, W, %
Мембрана I	Вихідна мембрана	1,80	44,9
Мембрана II	Поліуретан з лапролу і ППЦ	1,67	39,9
Мембрана III	Сополімери компонентів молока і ППЦ	1,68	38,3



a



б



в

Рис. 1. Мікрофотографії СЕМ поперечних зрізів вихідної (а) та модифікованих мембран II (а) і III (б).

1. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V., Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate // J. Water Chem. and Technol. – 2016. - V.38, № 1. – P.34-38.

2. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. – М.: Мир, 1968. – 470 с.

3. Горбатова К.К., Гунькова П.И. Биохимия молока и молочных продуктов. - СПб.: ГИОРД, 2010. — 336 с.

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МЕЗОПОРИСТІ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В СОРБЦІЇ

Дударко О.А.¹, Кобилінська Н.Г.², Majdan M.³, Тьорпих В.А.¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, odudarko80@gmail.com

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

³Maria Curie Skłodowska University, Faculty of Chemistry, Lublin 20-031, Poland

Мезопористі кремнеземні матеріали з функціональними групами в поверхневому шарі розглядаються як перспективні адсорбенти токсичних речовин [1, 2]. Великою перевагою таких кремнеземів є доступність і унікальна впорядкованість пор. Це забезпечує структурну орієнтацію молекул-гостей у порах, що може підвищити селективність сорбента та його сорбційну ємність [2]. Серед функціональних груп особливий інтерес становлять фосфор-, сірко-, карбокси- та аміновмісні групи. Одночасне введення в поверхневий шар груп різної природи часто призводить до прояву кооперативного ефекту [3]. Окрім вирішення проблем очищення води та сорбції слідових концентрацій певних металів [4], такі біфункціональні зразки можуть бути запропоновані для можливих застосувань як гетерогенних кислотних каталізаторів, адсорбентів для хроматографії, наноаповнювачів для експлуатації в паливних елементах [5-8], тощо.

На основі нашого попереднього синтетичного досвіду [9-14] ми розглянули перспективи розробки фосфоровмісних мезопористих матеріалів на основі більш дешевих прекурсорів (метасилікат, фосфіноксид, фосфорова кислота тощо) з використанням темплатного методу з одночасною поліконденсацією метасилікату із фосфоровмісними алкоксисиланами або з подальшим хімічним модифікуванням впорядкованої кремнеземної матриці фосфоровмісними реагентами. Встановлення факторів, що впливають на морфологічні характеристики матеріалів, параметри пористої структури, будову поверхневого шару і концентрацію функціональних груп, дозволяє з більш сприятливих позицій здійснювати спрямований синтез та одержувати гібридні матеріали з необхідними властивостями. У даній роботі виконано порівняльне дослідження кремнезему типу SBA-15, модифікованого вінільними групами (SBA-Vin), за участю яких в наступній стадії закріплювали фосфоровмісні групи реакцією з ди-*n*-бутилфосфіноксидом (SBA-PhOx) та зразка зразка мезопористого кремнезему, модифікованого діетилфосфатоетилтриетоксисиланом (SBA-DPTS). Синтезовані зразки було досліджено за допомогою різних фізико-хімічних та структурно-адсорбційного методів.

Таблиця. Параметри пористої структури досліджених мезопористих кремнеземів.

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сорб}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{ef}}, \text{нм}$
SBA-15	590	0.92	6.7
SBA-Vin	500	0.83	6.5
SBA-PhOx	520	0.81	6.6
SBA-DPTS	426	0.60	5.6

Мікрофотографії, отримані методом ТЕМ (рис.), підтверджують впорядковану структуру пор для всіх синтезованих матеріалів. При порівнянні структурних параметрів (табл.) чітко простежується, що прищеплення функціональних груп при модифікуванні кремнезему SBA-15 відбувається не тільки на зовнішній поверхні частинок, а й на стінках пор, що зумовлює як певне зниження величини питомої поверхні, так і ефективного діаметру і сорбційного об'єму пор.

Присутність введених функціональних фосфоровмісних груп доведено як результатами ІЧ-спектроскопії, так і шляхом потенціометричного титрування.

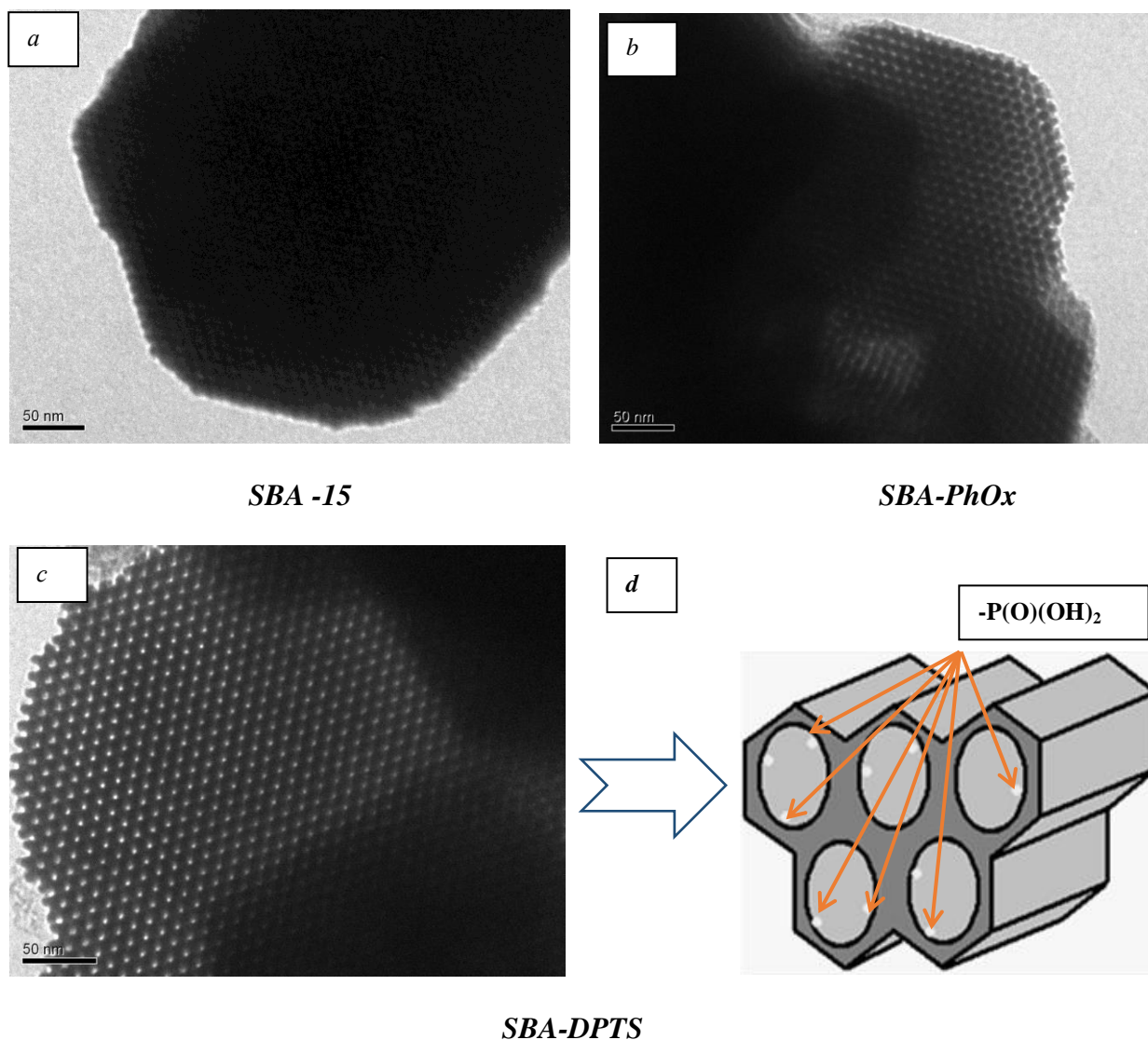


Рис. ТЕМ-мікрофотографії синтезованих зразків (а-с) та схема поруватої структури фосфоровмісного кремнезему SBA-15 (d).

Одержані в такий спосіб модифіковані кремнеземи мають не тільки високу питому поверхню $S_{\text{пит}}$, значний об'єм пор $V_{\text{сорб}}$, але й характеризуються однаковою формою і розмірами, механічною міцністю. Дані параметри є важливими з точки зору практичного застосування таких матеріалів.

1. Liu A. M., Hidajat K., Kawi S., Zhao Y. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions // Chem. Commun. – 2000. – P.1145-1146.
2. Stein A., Melde B.J., Schrodin R.C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - Nanoscopic reactors coming of age // Adv. Mater. – 2000 – V.12 – P. 1403 -1419.
3. Dudarko O.A., Honcharyk V.P., Semeniya V.Ya., Zub Yu.L. Sorption properties of polysiloxane xerogels functionalized by derivatives of phosphonic acid to Hg^{2+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} and UO_2^{2+} // Protection of Metals – 2008 – V.44, No. 2 – P. 193–197.

4. Margelefsky E. L., Dufaud V., Zeidan R. K. and Davis M. E. Organized surface functional groups: Cooperative catalysis via thiol/sulfonic acid pairing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007 – V.129 – P. 13691–13697.
5. Yang Q., Yang J., Liu J., Li Y., Li C. Synthesis and characterization of phosphonic acid functionalized organosilicas with bimodal nanostructure // *Chem. Mater.* – 2005 – V.17 – P.3019-3024.
6. Yang Q., Kapoor M.P., Shirokura N., Ohashi M., Inagaki S., Kondo J.N., Domen K. Ethane-bridged hybrid mesoporous functionalized organosilicas with terminal sulfonic groups and their catalytic applications // *J. Mater. Chem.* – 2005 – V.15 – P. 666-673.
7. Asefa T., Kruk M., MacLachlan M. J., Coombs N., Grondey H., Jaroniec M., Ozin G. A. Novel bifunctional periodic mesoporous organosilicas, BPMOs: Synthesis, characterization, properties and in-situ selective hydroboration- alcoholysis reactions of functional groups // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001 – V.123 – P.8520-8530.
8. Hajiaghababaei L., Ghasemi B., Badiei A., Goldooz H., Ganjali M.R., Ziarani G.M. Aminobenzenesulfonamide functionalized SBA-15 nanoporous molecular sieve: A new and promising adsorbent for preconcentration of lead and copper ions // *Journal of Environmental Sciences* – 2012 – V.24(7) – P.1347–1354.
9. Dabrowski A., Barchak M., Dudarko O.A., Zub Yu.L. Preparation and characterisation of polysiloxane xerogels having covalently attached phosphonic acids groups // *Pol. J. Chem.* – 2007. – V.81. – P. 475–483.
10. Дударко О.А., Зуб Ю.Л., Dabrowski A., Barchak M. Полисилоксановые ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем, содержащих O/N, O/S, S/N и S/S донорные центры // *Журн. прикл. химии.* – 2008. – Т.81, Вып.1 – С. 118–126.
11. Dudarko O., Zub Yu. Synthesis of SBA-15 type organosilica sorbents using sodium metasilicate and phosphonic acid residues // *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry* – 2017 – V.12(2), - P. 79-86.
12. Dudarko O.A., Tomin O.O., Tomina V.V., Sliesarenko V.V., Zub Yu.L. Bifunctional mesoporous phosphorus/sulfur-containing silicas: Synthesis and properties // *J. Pharm. Appl. Chem.* – 2017 – V.3; No3 – P. 177-183.
13. Gunathilake C., Kadanapitiye M. S., Dudarko O., Huang S. D., Jaroniec M. Adsorption of lead ions from aqueous phase on mesoporous silica with P-containing pendant groups // *ACS Appl Mater Interfaces.* – 2015 – V.7 (41) – P. 23144-23152.
14. Dudarko O., Gunathilake C., Wickramaratne N. P., Sliesarenko V.V., Zub Y.L., Gorka J., Dai S., Jaroniec M. Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranyl ions from aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* - 2015 – V.482 – P. 1-8.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЛИТИХ ПОРИСТИХ МЕТАЛІВ У САМОЗМАЩУВАЛЬНИХ ПІДШИПНИКАХ

Жданов В.С., Карпов В.Ю., Носко О.А.

Національна металургійна академія України

Відомо, що підшипник ковзання - опора або направляюча механізму або машини, в якій тертя відбувається при ковзанні зв'язаних поверхонь. Між валом і отвором втулки підшипника є зазор, заповнений мастильним матеріалом, який дозволяє вільно обертатися валу. Мастило є одним з основних умов надійної роботи підшипника і забезпечує низьке тертя, розділення рухомих частин, тепловідвід, захист від шкідливого впливу навколишнього середовища.

Як правило, найкращі експлуатаційні властивості показують пористі самозмащувальні підшипники, виготовлені методом порошкової металургії. При роботі пористий самозмащувальний підшипник, просочений маслом, нагрівається і виділяє мастило з пор на робочу ковзаючу поверхню, а в стані спокою охолоджується і вбирає мастило назад в пори.

В даний час такі підшипники виготовляються як з одного виду матеріалу, так і з декількох шарів, які виконують свої службові властивості - підвищення міцності, підведення і утримання мастила, розподіл мастила по робочій поверхні.

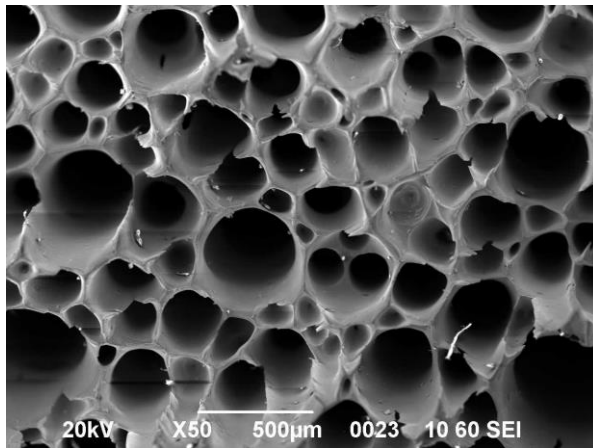
Для підвищення несучої здатності і збільшення надійності роботи підшипників рекомендується:

- зменшувати питому навантаження шляхом збільшення діаметра (але не довжини) підшипника;
- забезпечувати багату подачу мастильного матеріалу з підвищеними в'язкістю, маслянистістю і високою адсорбцією до металевих поверхонь;
- доцільно вводити протизадирні присадки.

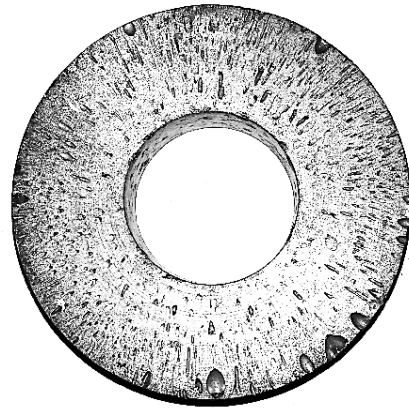
Бронзи застосовують для виготовлення підшипників, що працюють в області переважно напіврідинного мастила при невеликих окружних швидкостях (підшипники допоміжних приводів). Завдяки підвищеній твердості вони витримують великі питомі навантаження.

В роботі розглядається питання про виготовлення самозмащувальних підшипників, виготовлених методом газоевтектичної реакції з алюмінієвих бронз типу БрАЖ. Підшипник таких бронз традиційно використовуються в металургійній промисловості. Алюмінієво-залізні бронзи типу БрАЖ, що мають підвищену твердість (НВ 70-100), застосовують для виготовлення втулок, що працюють при високих навантаженнях і малих швидкостях в умовах напіврідинного і граничного змащення. Теплопровідність антифрикційних бронз $0,06-0,12 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$; коефіцієнт лінійного розширення $(16-18)\cdot 10^{-6}$; модуль пружності $E = (8-10)\cdot 10^4 \text{ МПа}$. Пропонований матеріал має наступну структуру (рис.1а). Поєднання високої пористості (до 30 – 40 %) і довжини капілярів дозволяє забезпечити високоякісне мастило.

Оскільки матеріал отримують шляхом лиття, то він має всі фізико-механічними властивостями литої бронзи, а за рахунок прямолінійною орієнтації пор-капілярів дуже низьким гідродинамічним опором. Це дозволить помітно знизити тиск в маслопроводах, по яких підводиться масло в підшипники. Зниження його тиску додатково зменшує його витрату. Прямолінійність капілярів підшипників також забезпечує відсутність їх засмічення частинками, які можуть та перебувають у мастилі, що помітно підвищить тривалість їх роботи (рис.1б). Спечені підшипники мають дуже вигнуті пори які швидко засмічуються, що знижує їх працездатність. Поєднання в структурі пор різного діаметру дозволить при зупинці ковзання втягнути в себе надлишок олії (накопичити його), яке послужить первинним мастилом при початку обертання. Це додатково зменшить знос підшипників в разі їх переривчастої роботи або нерівномірної подачі масла.



a



б

Рис. 1. Вид макроструктури зламу литої пористої бронзи БрАЖ (а)
та заготівлі підшипника з неї (б)

Використання протизадирних матеріалів в якості присадки до масла дозволить їм заповнювати мікрокапіляри, і вони завжди будуть присутні в зоні поверхні тертя.

Одне з основних переваг таких підшипників - економія матеріалу для їх виготовлення. Пористість підшипника в процентах дає відповідну економію металу. Виготовлення підшипників помітно спрощується в порівнянні зі спеченими - вони виготовляються шляхом токарної обробки литих заготовок під необхідний розмір. Чи не маловажним є той факт, що завдяки своїй структурі ці матеріали мають яскраво виражену анізотропію властивостей. Найбільша їх міцність забезпечується в радіальному напрямку (напрямок навантаження), що також збільшує їх робочий ресурс. Запропоновані пористі матеріали мають низький опір проникненню мастила до зони тертя, що також знижує опір обертанню.

Все наведене дозволяє зробити висновок, що розробка та дослідження пористого матеріалу з промислових бронз типу БрАЖ дозволить істотно вплинути на зміну їх в якості матеріалу підшипників ковзання з більш високими якісними показниками в роботі в порівнянні зі спеченими матеріалами того ж складу.

1. Тройные диаграммы состояния сплавов на основе меди/ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://iznedr.ru/books/item/f00/s00/z00000033/st005.shtml>

ОДЕРЖАННЯ ЗАЛІЗОВМІСТНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ЗАХИСТУ ПІДЗЕМНИХ ВОД

Жданюк Н.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», zhdanyukn@hotmail.com

Стрімке погіршення стану підземних вод, що пов'язане з накопиченням іонів важких металів, ставить перед дослідниками завдання розроблення нових методів та матеріалів для їх очищення. Одним із найефективніших способів вилучення важких металів із водних середовищ є сорбційний метод. В якості ефективних та економічних сорбентів з високою селективною здатністю широко використовують природні силікати та матеріали на їх основі.

Для досліджень обрано монтморилоніт Черкаського родовища. Поверхню мінералу модифікували катіонною поверхнево-активною речовиною гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА) у співвідношенні ПАР/КОС = 1.

Залізовмісний наноккомпозит (Fe^0 -ОММТ) синтезували шляхом диспергування органоментморилоніту у водно-спиртовому розчині Fe^{2+} . Для відновлення заліза з рідкої фази використовували розчин боргідриду натрію (NaBH_4) [1]. Повне відновлення заліза досягалося додаванням надлишку відновника. Отримані сорбент вилучали за допомогою вакуумного фільтрування та промивали декілька разів етанолом. Висушування проводили при 80°C протягом 20 год. під вакуумом. Таким чином ми отримали сорбент на основі органоментморилоніту, що містив по масі 52,2% нанорозмірного нуль-валентного заліза.

Порівняння результатів досліджень трансмісійної електронної мікроскопії синтезованого нанорозмірного нуль-валентного заліза (Fe^0) та залізовмісних композитів свідчать про суттєву відмінність в дисперсній структурі. Розмір частинок заліза, що одержані з розчинів FeSO_4 знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів, які поєднані в безперервну просторову сітку (рис. 1, а). Нанорозмірне нуль-валентне залізо осаджене в дисперсіях ОММТ має розміри 20-80 нм (рис. 1, б).

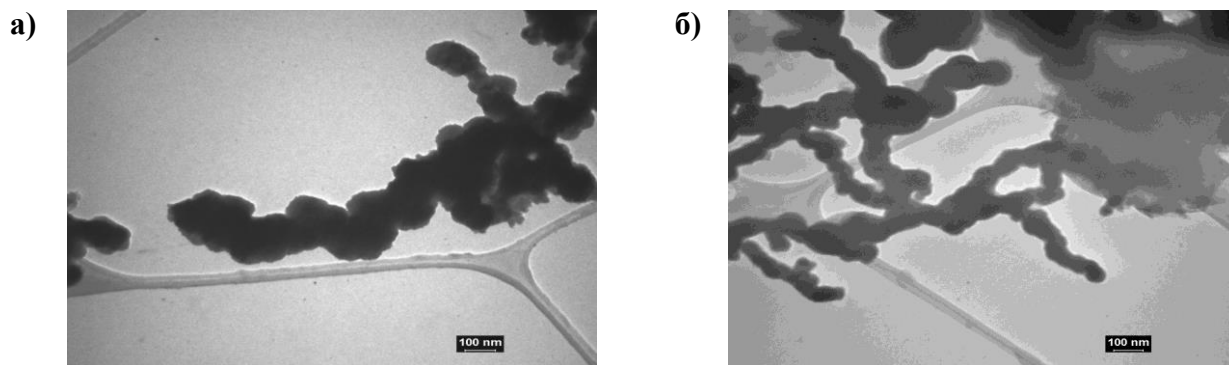


Рисунок 1 – ТЕМ-зображення зразків Fe^0 (а) та Fe^0 -ОММТ (б)

Результати сорбційних досліджень проведених при $\text{pH} = 7$ показали, що композит Fe^0 -ОММТ вилучає до 99,8% Co(II) при початковій концентрації 10 мг/г. В даному наноматеріалі катіонна ПАР виступає в якості диспергатора та стабілізатора наночастинок нуль-валентного заліза на поверхні монтморилоніту, що дає можливість отримати наноккомпозит з високою питомою поверхнею та високими сорбційними властивостями. Синтезований композит можуть бути використовувані в якості реакційного бар'єру безпосередньо на місці забруднення з використанням нагнітаючих свердловин.

1. Shahwan T., Uzum C., Eroğlu A.E., I. Lieberwirth. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Appl. Clay Sci.* 2010. № 47. P.257–262.

ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ПОЛІАКРИЛАТ-КРЕМНЕЗЕМНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МЕМБРАН

Жигайло М.М., Демчина О.І., Євчук І.Ю.

Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,

zhyhailo.mariia@gmail.com

Останніми роками світовий попит на енергію суттєво збільшився внаслідок промислового розвитку та зростання населення. Екологічні вимоги, пов'язані з виробництвом енергії, зростають з кожним роком. Отже, виробництво ефективної та чистої енергії стало бажаною метою для сучасних індустріальних суспільств. Технологія паливних елементів отримала велику увагу дослідників через переваги перед іншими видами виробництва енергії [1].

Основною проблемою, яку необхідно вирішити для ширшого застосування цієї технології, є розробка ефективних і недорогих мембран для паливних елементів. Протонопровідна мембрана є найважливішою частиною паливного елемента, оскільки вона відповідає за транспортування протонів від анода до катода і, таким чином, визначає продуктивність всього пристрою. Полімерні електролітні мембрани повинні відповідати наступним вимогам: висока протонна провідність, можливість експлуатації при високих температурах, доступна вартість, відмінний водний баланс, низька проникність по відношенню до застосовуваного палива і окислювача (водень, метанол, кисень), хороша механічна міцність, як в сухому, так і в гідратованому стані, а також висока окислювальна і гідролітична стабільність в реальному середовищі паливних елементів [2].

На сьогоднішній день розроблено багато типів поліелектролітних мембран, у тому числі гібридних органо-неорганічних матеріалів. Метою нашого дослідження було приготування органо-неорганічних мембран з протонопровідними властивостями з використанням золь-гель методу синтезу. Мембрани готували з суміші акрилових мономерів, а саме: акрилонітрилу (40 ваг. %), акрилової кислоти (20 ваг. %), 3-сульфопропілакрилату калієвої солі (25 ваг. %), зшивального агенту етиленгліколь диметилакрилату (15 ваг. %) та неорганічного компоненту, який утворений в результаті золь-гель реакції прекурсора МАПТМС у процесі УФ-ініційованої полімеризації (фотоініціатор ДМПА) *in situ*. Вміст доданої золь-гелевої системи (ваг. %) у зразках мембрани був наступним: S1 – 0; S2 – 3; S3 – 5; S4 – 7; S5 – 10. У результаті одночасного утворення органічних і неорганічних фрагментів сформувалась структура взаємопроникних сіток поліакрилат-кремнеземного нанокompозиту (рис. 1).

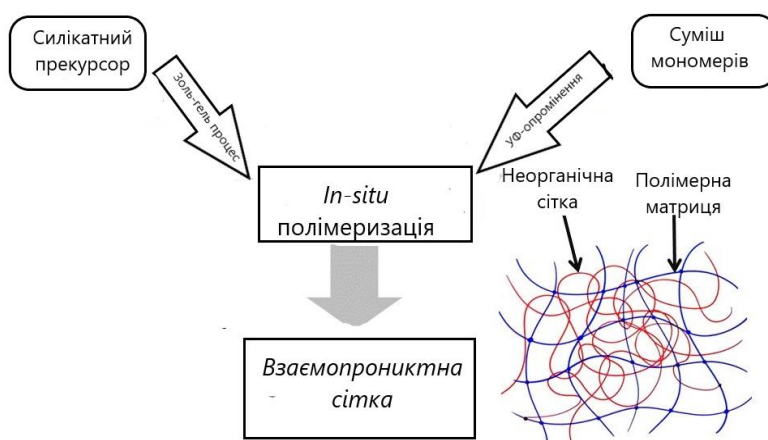


Рис 1. Схема синтезу органо-неорганічного нанокompозиту

Важливим показником довговічності мембран у паливних елементах є їхня хімічна стійкість, яку часто визначають як стійкість до окиснення мембран у реактиві Фентона (3% розчин H_2O_2 , що містить 2 ppm FeSO_4) при 60°C . Під час експлуатації паливних елементів можлива деградація полімерного електроліту у зв'язку з дифузією кисню через мембрану і неповне відновлення на аноді з утворенням $\text{HO}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$ радикалів [3]. При контакті активних радикалів з мембраною може відбутися необоротна її деградація.

Під час занурення матеріалу в окислювальний розчин конкурують два явища. По-перше, руйнується полімерний ланцюг, що зумовлює зменшення ваги зразка, і паралельно розщеплюються поперечні зв'язки, що призводить до зменшення щільності поперечного зшивання і збільшення набрякання матеріалу [4]. Таким чином, може спостерігатися початкове збільшення ваги зразка з подальшим її зниженням (рис. 2).

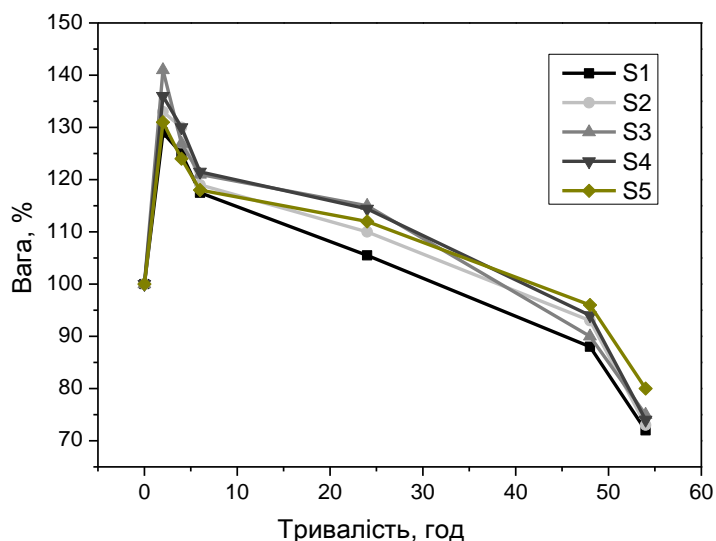


Рис. 2. Окислювальна стабільність мембран

Кремнезем, утворений в результаті золь-гель перетворення прекурсора, покращує окислювальну стабільність за рахунок ефекту поперечного зшивання, що робить мембрану більш компактною. Слід зазначити, що жодна з досліджених мембран не була розщеплена на дрібні шматочки, всі зразки залишалися в хорошій формі після періоду тестування.

Синтезовані поліакрилат-кремнеземні матеріали є привабливими як протонопровідні мембрани для застосування в паливних елементах.

1. Winter M., Brodd R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? Chem. Rev. 2004, vol. 104, pp. 4245-4270.
2. Yun-Sheng Ye, John Rick and Bing-Joe Hwang. Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. Polymers, 2012, vol. 4, pp. 913-963.
3. Hubner G., Roduner E. EPR investigation of $\text{HO}\cdot$ radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes. Journal of Material Science, 1999, vol. 9, pp. 409-418.
4. Chikh L., Delhorbe V., Fichet O. (Semi-) Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. Journal of Membrane Science, 2011, vol. 368, pp. 1-17.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОТОКА, СОЗДАВАЕМОГО БРОУНОВСКИМ МОТОРОМ С МАЛЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Корочкова Т.Е.¹, Машира В.А.², Розенбаум В.М.¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
tais crust@mail.ru

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины

Построение теории броуновских моторов, диффузионных систем, создающих направленные потоки наночастиц, позволяет выявлять механизмы и факторы, определяющие основные характеристики мотора, а управление этими факторами – моделировать наномеханизмы с требуемыми свойствами. В зависимости от решаемой задачи, обычно выбирается одно или несколько приближений, позволяющих получить аналитические зависимости характеристик мотора в нужных, ограниченных, диапазонах параметров.

Наиболее часто в теории броуновских моторов используются приближения низких частот или высоких частот [1] (позволяющие получить зависимость средней скорости от температуры или амплитуды потенциального профиля), низких или высоких температур [2-5] (и получить частотные зависимости). Также в качестве приближений используются условия, налагаемые на форму потенциальных рельефов: например, on-off ratchet отличается одним нулевым состоянием [2], моторы со сдвигowymi флуктуациями, соответственно, флуктуируют на полпериода с сохранением рельефа [6,7], в фотомоторах при смене состояний изменяется только растяжение по энергетической оси [8,9].

В предыдущих работах коллективом авторов было предложено новое приближение малых флуктуаций потенциальной энергии [10,11], перспективное для описания функционирования искусственно создаваемых наномоторов. В этом приближении потенциальная энергия представлена средним рельефом $v(x)$ и малой флуктуационной составляющей $w(x)$. Стохастические флуктуации $U_{\pm}(x) = v(x) \pm w(x)$ со средним значением частоты переключения состояний γ обеспечивают возникновение направленного движения (рис. 1).

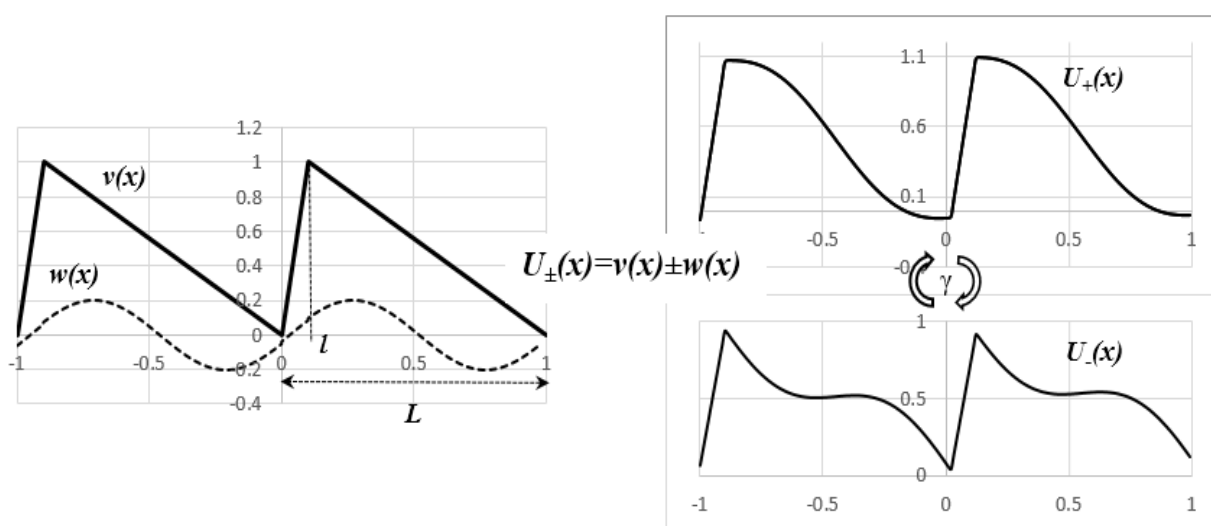


Рис. 1. Слева показаны стационарный рельеф $v(x)$, заданный пилообразной функцией (1), и флуктуирующая малая составляющая $w(x)$ в виде гармонической функции (2). Справа дана иллюстрация результирующих профилей $U_{\pm}(x)$ для фиксированного значения $\lambda_0=0.3$ (см. (2)).

В работе [11] был предложен подход, в основе которого лежит аппарат функций Грина для нахождения аналитических выражений, и, в частности, получены в явном виде аналитические зависимости средней скорости в высокотемпературном приближении. В данной работе мы продолжаем построение теории броуновских моторов с малыми флуктуациями потенциальной энергии. С помощью Фурье-представления приближения малых флуктуаций предлагаем вычислительную процедуру численного расчета величины потока частиц для всего диапазона температур и частот.

Чтобы проиллюстрировать разработанную процедуру, для расчетов в качестве стационарного рельефа был взят пилообразный потенциал, такой же, как и в [11]:

$$v(x) = v_0 \begin{cases} x/l, & 0 < x < l, \\ (L-x)/(L-l), & l < x < L, \end{cases} \quad (1)$$

где L – пространственный период, а l – координата максимума пилы (см. рис. 1). Величина l может быть произвольной ($0 < l < L$), l/L – параметр пространственной асимметрии. Флуктуационная составляющая является гармоническим сигналом:

$$w(x) = w_0 \cos 2\pi(x/L - \lambda_0). \quad (2)$$

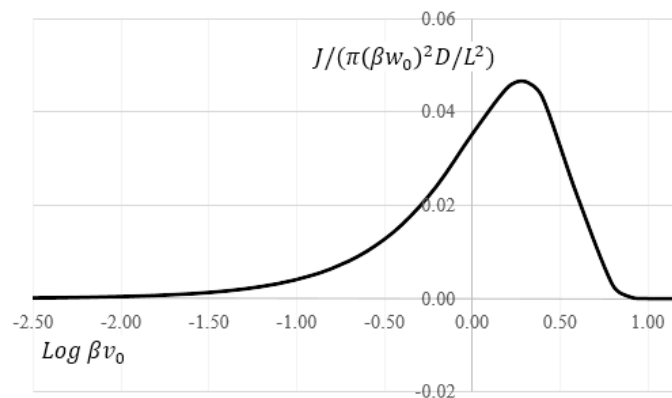


Рис. 2. Температурная зависимость потока в безразмерных единицах $\pi(\beta w_0)^2 D / L^2$ (где D – коэффициент диффузии, $\beta = (k_B T)^{-1}$) при фиксированных асимметрии $l/L=0.1$ пилообразного потенциала $v(x)$ и частоте флуктуаций $\gamma L^2/D=15$.

С помощью предлагаемой процедуры на основании Фурье-представления мы повторили аналитические зависимости, полученные в координатном представлении функции Грина [11], доказав таким образом эквивалентность подходов в пределе высоких температур, а также получили новые результаты. На рис.2 представлена полученная численная зависимость потока частиц J от параметра βv_0 в логарифмической шкале. Зависимость носит немонотонный характер, что определяет область рабочих температур и режим генерации наибольших потоков.

1. Reimann P. Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57–265.
2. Astumian R. D. Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor. Science, 1997, 276, 917.
3. Astumian R. D. Adiabatic Theory for Fluctuation-Induced Transport on a Periodic Potential // J. Phys. Chem. – 1996. – 100. – P. 19075-19081.

4. Розенбаум В. М. Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала // Письма в ЖЭТФ – 2008. – Т. 88, № 5. – С. 391-395.
5. В.М. Розенбаум Низкотемпературный режим функционирования адиабатического броуновского мотора // Физика низких температур, 2014, т. 40, № 5, с. 604–607.
6. Tsong T. Y., Astumian R.D. Absorption and conversion of electric field energy by membrane bound ATPase // Bioelectrochem.Bioenerg. – 1986. – Vol. 15. – P. 457-476.
7. Tsong T. Y., Astumian R.D. Electroconformational coupling and membrane protein function // Prog. Biophys. molec. Biol. – 1987. – Vol. 50. – P. 1-45.
8. Astumian R. D., Bier M. Fluctuation driven ratchets: molecular motors // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 72. – P. 1766-1769.
9. Rozenbaum V. M., Korochkova T. Ye., Chernova A. A., Dekhtyar M. L. Brownian motor with competing spatial and temporal asymmetry of potential energy // Phys. Rev. E – 2011. – V. 83, No.5. – P. 051120-1-10.
10. Rozenbaum V. M., Shapochkina I. V., Lin S. H., Trakhtenberg L. I. A theory of slightly fluctuating ratchets // Pis'ma v ZhETF. – 2017. – 105, iss. 8. – P. 521-522.
11. Высоцкая В.А., Шапочкина И.В., Корочкова Т.Е., Розенбаум В.М. Стохастические броуновские моторы с малыми флуктуациями потенциальной энергии // Журн. ХФТП, 2017, т.8, № 3, с. 299-309.

ОДНОСТОРОННЕЕ УШИРЕНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ БРОУНОВСКОГО МОТОРА

Корочкова Т.Е., Шкода Н.Г., Розенбаум В.М.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
taisocrust@mail.ru

Изучение диффузионных систем, создающих направленные потоки наночастиц вследствие неравновесных флуктуаций различной природы, перспективно для многих практических приложений [1-3]. К таким системам относятся броуновские моторы или рэтчеты – наноразмерные механизмы, в которых при сочетании присутствующей в системе пространственной асимметрии и неравновесных флуктуаций возникает направленный поток частиц. Чаще всего некоторый внешний процесс создает неравновесные флуктуации, приводящие к циклическим изменениям потенциальной энергии частицы. В теории броуновских моторов основная характеристика работы мотора – средняя скорость возникающего направленного движения, зависящая от флуктуационных параметров (частоты изменения потенциальной энергии, временной асимметрии и количества состояний), температуры, периода и асимметрии пространственных характеристик. Характер зависимости скорости от этих параметров определяется механизмом функционирования и особенностями модели броуновского мотора.

Известно, что в спектроскопии важной характеристикой является ширина контура спектральной линии, которая определяется как разность частот или длин волн, на которых интенсивность излучения равна половине максимального значения. Ширина спектральной линии как мера немонохроматичности излучения задается ширинами энергетических уровней, между которыми происходит квантовый переход. Уширение спектральной линии происходит вследствие эффекта Доплера в разреженных газах, неупругого взаимодействия частиц в жидкостях и твердых телах, наличия примесей, или пространственной неоднородности физических параметров среды [4-6]. По аналогии с шириной спектральной линии, в теории броуновских моторов целесообразно рассмотреть ширину колоколообразной зависимости (w) средней скорости хорошо изученных моделей, и ее поведение даст возможность, во-первых, сопоставить полученные данные с экспериментальными

зависимостями, а во-вторых, определить факторы, качественно влияющие на характер зависимостей w .

Обратимся к рассмотренной ранее модели броуновского мотора [7-8], в которой потенциальная энергия флуктуирует между двумя состояниями $U_{\pm}(x)$ с разными средними временами жизни τ_+ и τ_- , причем отличаются потенциальные профили только растяжением по энергетической оси рельефа $V(x)$: $U_+(x) = V(x)$, $U_-(x) = \alpha V(x)$, где коэффициент α может принимать значения от 0 до 1 (см. рис. 1). Примером реализации такого мотора может быть ситуация, когда вследствие циклически проходящей химической реакции или светового возбуждения броуновская частица периодически изменяет заряд [9].

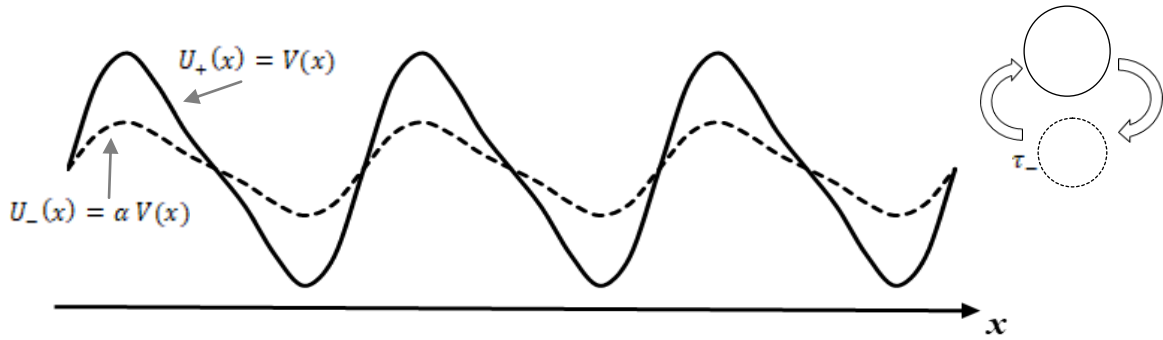


Рис. 1. Схема работы модельного броуновского мотора: пространственно периодические потенциалы $U_{\pm}(x)$ и $U_-(x)$, циклическая смена которых обеспечивает возникновение направленного потока частиц.

Адиабатическое приближение в теории броуновских моторов (рэтчетов), управляемых дихотомным процессом со средними временами жизни состояний τ_+ и τ_- , справедливо, когда каждое из этих времен много больше времени диффузии $\tau_D = L^2 / D$ на пространственном периоде L потенциальной энергии (D – коэффициент диффузии). Поэтому в этом приближении средняя скорость рэтчета не зависит от параметра временной асимметрии $\varepsilon = (\tau_+ - \tau_-) / (\tau_+ + \tau_-)$ и обратно пропорциональна только сумме времен τ_+ и τ_- [7]:

$$v = \frac{\pi D}{4 L} (k_B T)^{-3} V_1^2 V_2 f_{\varepsilon, \alpha}(\xi)$$

$$f_{\varepsilon, \alpha}(\xi) = (1 - \alpha)^2 \left[(1 + \alpha) \Phi_1(\xi, \varepsilon) + (1 - \alpha) \Phi_2(\xi, \varepsilon) \right],$$

$$\Phi_1(\xi, \varepsilon) = \frac{3\xi(1+2z)}{(1+4z)^2(1+z)}, \quad \Phi_2(\xi, \varepsilon) = \varepsilon \frac{6\xi z}{(1+4z)^2(1+z)}, \quad z \equiv \frac{\xi}{1 - \varepsilon^2}, \quad (1)$$

Это выражение рассчитано для потенциального рельефа $V(x) = V_1 \sin(2\pi x/L) + V_2 \sin(4\pi x/L)$ в работе [7], где также показано, что зависимость средней скорости v от частоты флуктуаций потенциальной энергии, определяющейся безразмерным параметром $\xi = (L/2\pi)^2 / D \tau$, $\tau = \tau_+ + \tau_-$, имеет колоколообразный характер (эта зависимость показана на рис. 2 слева вверху). Используя эти аналитические выражения (1), численно были рассчитаны зависимости положения максимума ξ_m и ширины распределения w на половине высоты максимума от частотного параметра (рис. 2).

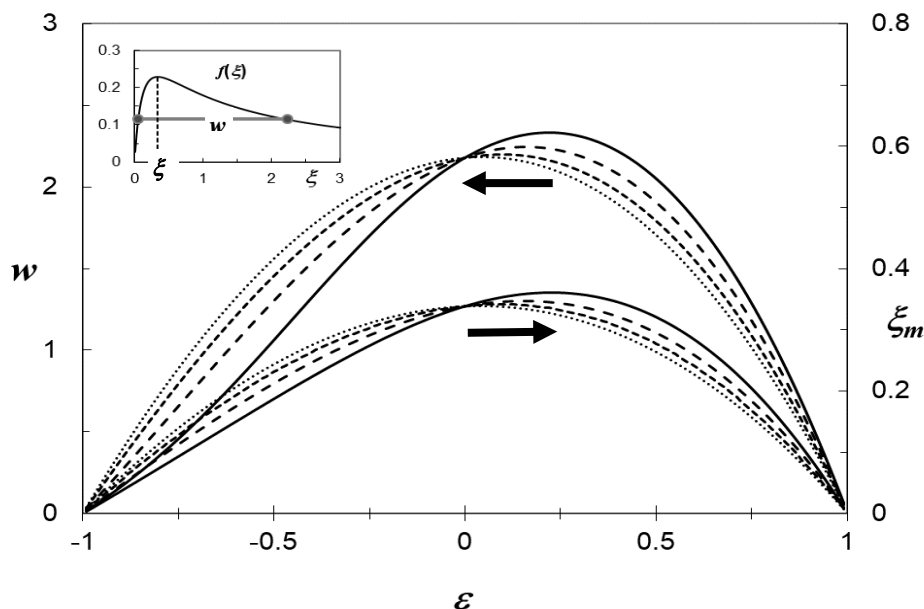


Рис. 2. *Левая ось:* зависимость ширины w от параметра асимметрии ε , *правая ось:* зависимость положения точки максимума ξ_m от параметра асимметрии ε ; оба семейства кривых рассчитаны для различных значений $\alpha=0; 0,25; 0,5$ и $0,75$ (сплошные линии, длинным пунктиром, коротким пунктиров и точками, соответственно). *Слева вверху* приведена колоколообразная зависимость безразмерной функции $f(\xi)$ при $\alpha=0$ и $\varepsilon=0$ и обозначена величина w

Для этих двух величин ξ_m и w получены семейства кривых для разных значений α , практически идентичные по своему поведению. Как и следовало ожидать, с изменением параметра ε распределения w и ξ_m будут односторонне уширяться, поскольку низкочастотное крыло распределения, соответствующее адиабатическому режиму, от ε не зависит.

Сплошным кривым соответствует значение $\alpha = 0$, или on-off ratchet, – модель мотора, в которой одно из состояний потенциальной энергии нулевое. В рассмотренном случае он представляет наибольший интерес, так как характеризуется наибольшим моторным эффектом и наиболее показательными зависимостями w и ξ_m .

1. Reimann P. *Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium*. *Phys. Rep.* 2002. **361** 57
2. Astumian R. D. Adiabatic Theory for Fluctuation-Induced Transport on a Periodic Potential. *J. Phys. Chem.* 1996. **100**: 19075.
3. Astumian R. D., Bier M. Fluctuation driven ratchets: molecular motors. *Phys. Rev. Lett.* 1994. **72**: 1766.
4. Konjevic N., Dimitrijevic M.S., Wiese W. L., Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, v. 13, № 3, p. 619:
5. Konjevic N., Dimitrijevic M. S., Experimental stark widths and shifts for spectral lines of positive ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, v. 13, № 3 p. 649
6. Савельев И. В. Курс общей физики: Учеб. пособие. В 3-х т. Т. 3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. 3-е изд., испр. — М.; Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. — 320 с.
7. Розенбаум В.М. Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала // Письма в ЖЭТФ. — 2008.—Т. 88, Вып. 5. — С. 391-395.
8. Корочкова Т. Е., Дехтярь М.Л., Розенбаум В.М. Особенности кинематики дипольных фотомоторов // Химия, физика и технология поверхности. — 2008. — Вып. 14. — С. 52-60.
9. Rozenbaum V. M., Dekhtyar M. L., Lin S. H., and Trakhtenberg L. I. Photoinduced diffusion molecular transport // *J. Chem. Phys.* — 2016. — V. 145. — P. 064110.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАННЯ СОРБЦІЇ НОРМАЛЬНОГО ІМУНОГЛОБУЛІНУ ЛЮДИНИ НА ПОВЕРХНІ Fe_3O_4

Кусяк А.П.¹, Свиридчук К.П.¹, Костриця О.М.¹,

Петрановська А.Л.² Горбик П.П.²

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, a_kusyakov@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка

Пріоритетним напрямком сучасного етапу розвитку нанотехнологій є синтез новітніх наноструктурних матеріалів із багаторівневою ієрархічною архітектурою та поліфункціональними властивостями, структура яких передбачає взаємодію з білками, для використання в якості різноманітних зондів для біомедичної візуалізації та сепарації, а також для спрямованої доставки лікарських препаратів. Контроль та розуміння процесів взаємодії наноматеріалів з білками сироватки чи плазми крові для попередження негативних наслідків втручання в функціональну систему протеїнів, сприяє ефективному транспорту та розпізнаванню лікарських препаратів клітинами та тканинами організму.

Проведено дослідження сорбційної активності нанорозмірного Fe_3O_4 по відношенню до нормального імуноглобуліну людини (Ig) ($g = 0,03$ г, $V = 5$ мл, $C_0 = 0,15 - 0,77$ мг/мл, $\lambda = 278$ нм, в середовищі фізіологічного розчину), експериментальні результати оцінені із застосуванням рівнянь ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. В зв'язку з відмінностями властивостей розчинів низькомолекулярних сполук від розчинів високомолекулярних сполук використано модифіковане рівняння ізотерми Ленгмюра $\Theta = A_p/A_p(\text{max}) = bc/(1+bc)$ де: Θ - ступінь покриття поверхні, A_p - адсорбована кількість при концентрації c ; $A_p(\text{max})$ - адсорбована кількість при насиченні; b - константа. Рівняння використовується при припущенні наявності в розчині сферичних молекул, що не взаємодіють між собою, не змінюють форми при сорбції, а також за умови термодинамічної оберненості. Для перевірки адекватності вибраних моделей побудовано лінеаризовані форми в координатах $C/A - C$ (б); $\lg A - \lg C$ (в) та $1/A_p - 1/C$ (г) (Рис. 1).

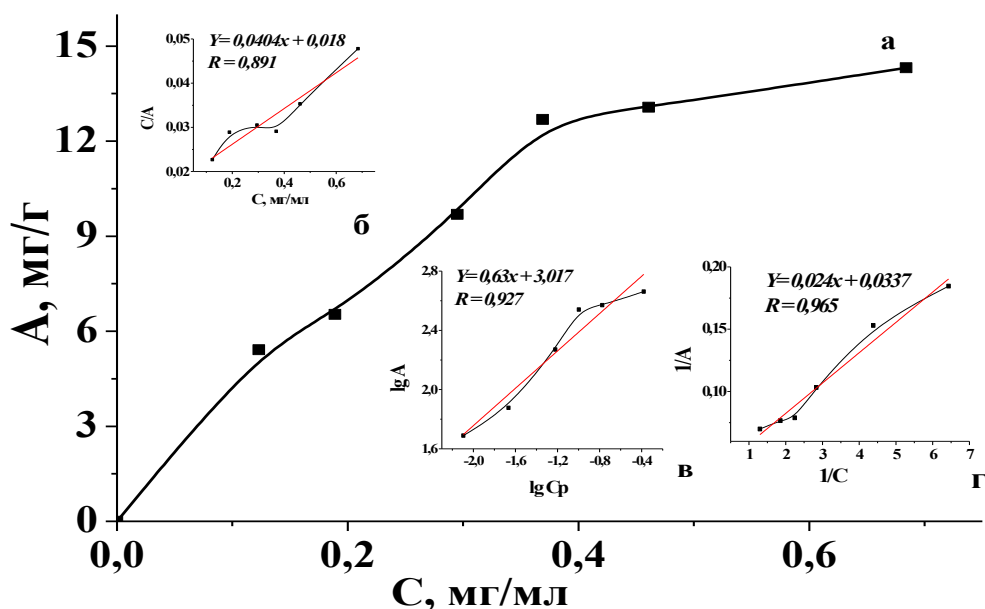


Рис. 1 Експериментальна ізотерна сорбції Ig на поверхні Fe_3O_4 (а), лінеаризована форма ізотерми Ленгмюра для сорбції низькомолекулярних сполук (б), лінеаризована форма ізотерми Фрейндліха (в), лінеаризована форма ізотерми Ленгмюра для сорбції високомолекулярних сполук (г).

Враховуючи різноманітність механізмів взаємодії білків з поверхнею (іонні, вандерваальсові, водневі та гідрофобні) та афінність білків, ступінь гідрофільності, величину $pH_{пт}$ та біфункціональний характер сорбційних центрів поверхні можливо зробити припущення про мінімальні структурні зміни глобулярної структури та утворення моношару на поверхні сорбенту. Відповідність експериментальних результатів математичним моделям, що відповідають утворенню моношару сорбату спостерігається: для ізотерми Ленгмюра високий коефіцієнт кореляції лише при низьких концентраціях I_g , для рівняння ізотерми Фрейндліха задовільний коефіцієнт кореляції ($R > 0,95$) при високих концентраціях сорбату. В такому випадку структура сорбату відповідає не ізольованим макромолекулярним утворенням, а агрегатам, що виявляють властивості самостійних кінетичних та структурних одиниць (механізм сорбції – неспецифічний).

Аналіз лінеаризованих форм моделей ізотерм свідчить про можливості застосування модифікованої моделі Ленгмюра ($R = 0,965$) для процесів сорбції імуноглобуліну на поверхні магнетиту.

1. Горбик П.П. Біофункціоналізація наноматеріалів і композитів. Навчальний посібник. – К.: Наук. думка, 2011. – 294 с.

2. П. П. Горбик Нанокompозити з функціями медико-біологічних нанороботів: синтез, властивості, застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, - 2013, - т. 11, № 2,- С. 323–436.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ СКЛАДУ Fe_3O_4/C_{CS}

Кусяк Н.В.¹, Свиридчук К.П.¹, Опанащук Н.М.², Янович І.В.¹,

Поліщук А.О.¹, Горбик П.П.², Плаксюк Т.С.¹

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, nkusyak@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка

Завдяки особливим експлуатаційним характеристикам вуглецеві матеріали широко використовуються в промисловості, сфері охорони навколишнього середовища, медицині та інших галузях. На сьогодні створені як нові класи спеціальних вуглецевих матеріалів, так і карбоновмісні композити з унікальними властивостями, зокрема такі, що можуть бути застосовані в сорбційних технологіях. Оскільки використання вугілля для сорбції органічних молекул з великою масою з рідких середовищ обмежується малою міцністю, то одним із варіантів підвищення міцності композитів, є модифікування поверхні міцної нанодисперсної неорганічної матриці [1]. Крім розвиненої внутрішньої пористості і однорідності, такі композити характеризуються високою площею поверхні з різними функціональними групами. Неорганічною матрицею можуть виступати мезопористі силіцій оксид, алюміній оксид, а також наночастинки заліза, нікелю та кобальту. Останні, у свою чергу, надають карбоновмісним матеріалам магнітних властивостей, що підвищує можливості та сфери їх використання. В даній роботі для синтезу карбоновмісних композитів використовували нанорозмірний однодоменний Fe_3O_4 та Fe_3O_4/SiO_2 , а джерелом вуглецю обрано полігель CS (карбомер 934).

Модифікування поверхні магнетиту проводили тетраетоксисиланом. Суміш магнетиту та композиту з полігелем піддавали прожарюванню протягом 2 годин при температурі $400^\circ C$ в інертному середовищі (рис.1). Як було повідомлено раніше, на сорбційні властивості карбонізованих поверхонь впливає методика, відповідно до якої здійснювалась карбонізація та речовини, які були використані в якості джерела вуглецю. Досліджено сорбційні властивості та можливості іммобілізації на їх поверхні протипухлинного препарату доксорубіцину. Зокрема, адсорбційна ємність Fe_3O_4/C_{CS} щодо метиленового синього знаходиться в межах 4,423 мг/г.

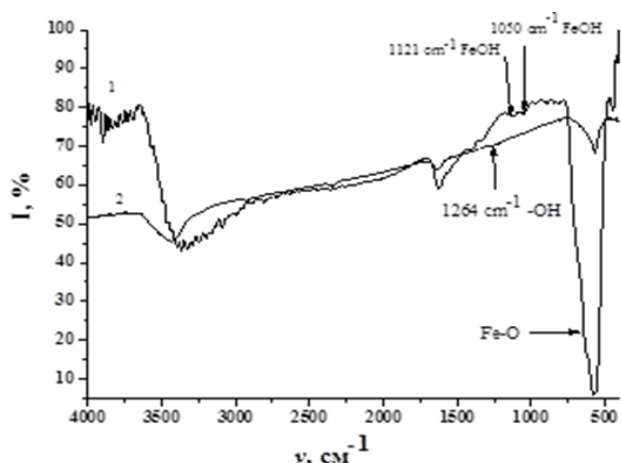


Рис. 1. ІЧ-спектри Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{CS}}$ (2).

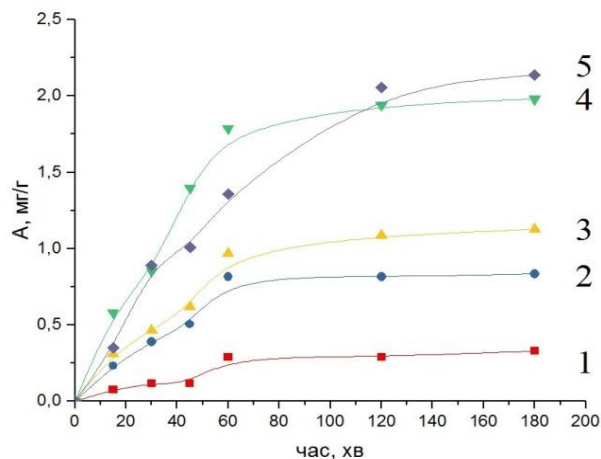


Рис. 2. Кінетика сорбції метиленового синього поверхню $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{CS}}$ при різних концентраціях розчину: 0,003мг/мл (1), 0,006мг/мл (2), 0,01мг/мл (3), 0,015мг/мл (4), 0,02мг/мл (5).

Кінетика сорбції метиленового синього поверхню $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{CS}}$ при різних концентраціях розчину: 0,003мг/мл, 0,006мг/мл, 0,01мг/мл, 0,015мг/мл та 0,02мг/мл представлена на рис. 2. Рівновага встановлюється після 60 хвилин сорбції для нижчих концентрацій (0,003, 0,006, 0,01 та 0,015мг/мл).

При підвищенні концентрації робочого розчину подовжується період, за який поверхня досягає максимального насичення. При концентрації 0,02 мг/мл рівноважний стан досягається значно довше (120 хв).

1. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // Anal. Bioanal. Chem. - 2014. - Vol. 406. - P. 377–399.

ВЫСОПРОЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Мальшева Т.Л., Толстов А.Л.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Malysheva_tat@ukr.net

В настоящее время к эластомерным материалам в ряде отраслей промышленности предъявляют особые требования по обеспечению надежности работы в условиях длительной эксплуатации и улучшению комплекса физико-механических свойств путем их модификации, прежде всего, крупнотоннажными полимерами. Модифицирование полиуретановых термоэластопластов (ТПУ) винилхлоридными полимерами и сополимерами (поливинилхлорид, хлорированный поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом) позволяет в значительной степени повысить долговечность, негорючесть и устойчивость композитов к гидролизу, а также снизить их себестоимость. Широкая сырьевая база исходных компонентов, позволяет на основе полимерных смесей в зависимости от строения и соотношения компонентов получать композиционные материалы с широким диапазоном свойств от ударопрочных термопластов до высокопрочных термоэластопластов.

Анализ большого количества опубликованных в данной области работ показал, что фазовая структура бинарных полимерных систем в значительной степени определяется химической природой хлорсодержащего полимера (ХП) и строением гибких и жестких

сегментов ТПУ [1-9]. В настоящее время общепризнано, что сегментированные полиуретаны и полиуретанмочевины (ПУМ) представляют собой блок-сополимеры с фазовым разделением термодинамически несовместимых гибких олигоэфирных и уретановых или уретанмочевинных жестких сегментов (ЖС) с образованием доменов, являющихся узлами физической сшивки в эластомере. Процессы фазового разделения и степень совершенства доменной структуры оказывают существенное влияние на физико-механические свойства ТПУ. Наличие полярных групп в макромолекулах хлор- и кислородосодержащих полимеров, между которыми на границе раздела образуется физическая сетка межмолекулярных связей, существенно влияет на параметр взаимодействия компонентов в системе, процессы структурообразования и физико-механические свойства композитов. За счет реализации водородных связей между карбонильными группами ТПУ и протонодонорным α -водородом макромолекул хлорсодержащего полимера сложноэфирные сегменты эластомера лучше совместимы с макромолекулами ХП, чем сегменты на основе простых олигоэфиров. Исследования о влиянии ЖС ТПУ на фазовую совместимость с ХП немногочисленны. Совместимость полимеров ухудшается при увеличении концентрации полярных уретановых группировок и ЖС на основе диизоцианата и диольного удлинителя цепи в макромолекулах эластомера. В наших работах [6-9] впервые показано влияние строения и концентрации полярных уретанмочевинных сегментов в ПУМ на совместимость с ХП и при реализации сильных межфазных водородных или донорно-акцепторных связей в системе формируется наногетерогенная структура и композиты характеризуются принципиально новыми функциональными свойствами, превосходящими по прочности известные полимер-полимерные смеси.

В данной работе приведены физико-механические и теплофизические свойства наноструктурированных термоэластопластов, стабилизированных водородными и донорно-акцепторными межфазными взаимодействиями.

В качестве хлорсодержащих полимеров использовали ПВХ (концентрация хлора по данным элементного анализа составляла 56,3%, средневязкостная молекулярная масса (ММ) 80000; хлорированный ПВХ (ХПВХ) с массовой долей хлора 66,7 % и $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 0,09 \text{ м}^3/\text{кг}$; пластифицированный диоктилфталатом (ДОФ) ПВХ (ППВХ); сополимер винилхлорида с винилацетатом марки А-15 (СПЛ) с содержанием винилацетатных звеньев 15 %, массовой долей хлора – 48 % и средневязкостной ММ – 23000.

Эластомеры ПУМ-1 и ПУМ-2 синтезировали на основе олигоэтиленбутиленглюколадипината ММ = 2000, ПУМ-3 – на основе олигооксипропиленгликоля ММ = 1000, а ПУМ-4, ПУМ-5 и ПУМ-6 – на основе олигоокситетраметиленгликоля ММ = 1000. Состав и механические свойства композитов, полученных из общего растворителя – диметилформамида, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и механические свойства нанокомпозитов

Образец	ПУМ	ХП	$C_{\text{ХП}}$, %	σ , МПа	E_{100} , МПа	ϵ , %	$l_{\text{ост.}}$, %	$\Delta\sigma$, %
ПУМ-1	-	-	-	45	12	800	400	-
НАК-1	ПУМ-1	ПВХ	30	52	8,0	500	15	12
НАК-2	ПУМ-1	ПВХ	40	53	10,0	380	15	13
НАК-3	ПУМ-1	ППВХ	70	42	7,0	450	20	20
НАК-4	ПУМ-2	СПЛ	30	46	6,0	730	25	5
НАК-5	ПУМ-3	ПВХ	30	44	18,0	300	25	40
НАК-6	ПУМ-4	ПВХ	30	50	18,5	310	20	37
НАК-7	ПУМ-5	ПВХ	30	40	10,0	400	35	50
НАК-8	ПУМ-6	ХПВХ	40	55	8,0	430	5	90

Формирование нанокompозитов осуществлялось за счет стабилизации структуры различным типом межфазных взаимодействий: в НАК-1, НАК-2, НАК-3 и НАК-4 на границе раздела фаз реализуются водородные связи преимущественно между карбонильными группами эластомера, синтезированного на основе сложного кристаллизующегося олигоэфира, и α -Н ХП [6]; в НАК-5 и НАК-6 – преимущественно между NH-группами уретанмочевинных сегментов эластомеров ПУМ-3, ПУМ-4 и хлором ПВХ ($\text{NH}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$) [7,8], а нанокompозиты НАК-7 и НАК-8 были стабилизированы за счет донорно-акцепторных связей ($\text{C}\equiv\text{N}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$) [9].

Исследование морфологии нанокompозитов методом СЭМ показало (рис.1а, б), что размер дисперсной фазы термопласта в НАК-1 и НАК-4 находится в пределах 30-80 нм, а в НАК-5, НАК-6 и НАК-7 – в пределах 20-40 нм. Согласно данным ДСК (табл.2), нанокompозиты характеризуются одним широким интервалом стеклования, что является дополнительным подтверждением наногетерогенной структуры композитов. Кристаллизация гибких сегментов в ПУМ-1 ($X_{\text{кр}}$) в композите подавляется при содержании 40 % ПВХ.

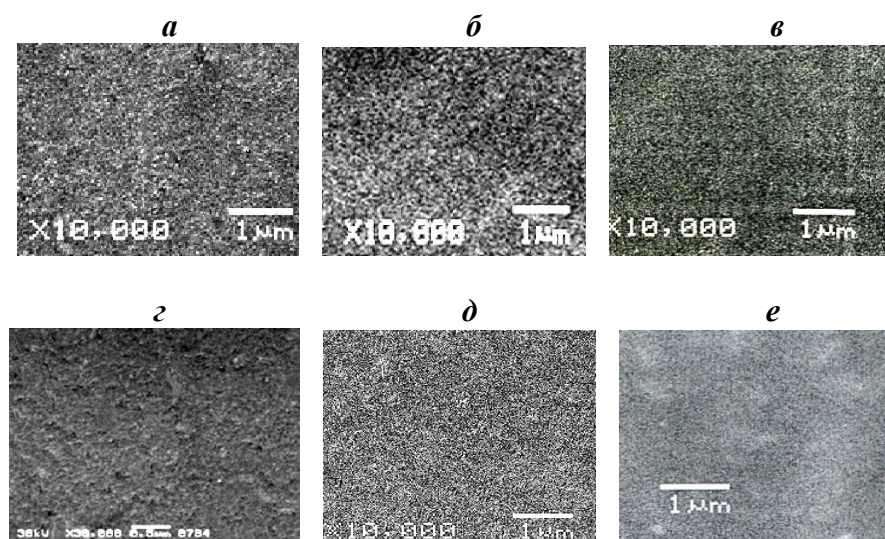


Рис. 1. Микрофотографии структуры нанокompозитов НАК-1 (а), НАК-4 (б), НАК-5 (в), НАК-6 (г), НАК-7 (д), НАК-3 (е)

Эластомер ПУМ-1 хорошо совмещается с пластифицированным ПВХ с образованием наногетерогенной структуры (рис.1е). Исследование методом ДСК пленочных материалов, полученных из порошкообразных композиций методом вальцевания при температуре 443 К показало, что композиты также характеризуются одним температурным переходом стеклования, а T_c регулируется в широких пределах изменением концентрации низкомолекулярного и высокомолекулярного пластификаторов (рис.2).

Таблица 2. Теплофизические свойств НАК

Образец	ΔT_c , К	T_c , К	$X_{\text{кр.}}$, %	$T_{\text{пл.}}$, К
НАК-1	60	254	1.5	325
НАК-2	40	278	-	-
НАК-5	43	273	-	-
НАК-6	120	283	-	-
НАК-8	90	258	-	-

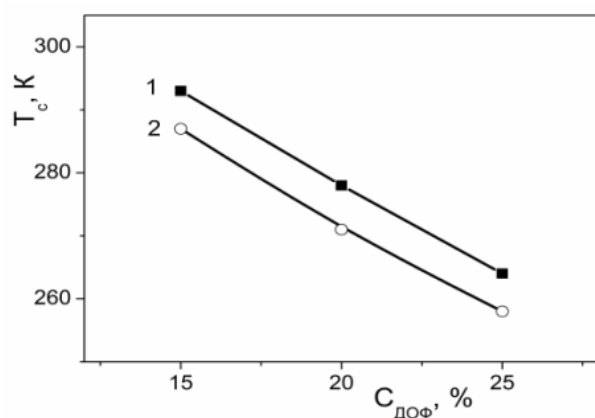


Рис. 2 – Зависимость T_g композитов ПВХ/30ПУМ-1 (1) и ПВХ/40ПУМ-1 (2) от концентрации ДОФ в смеси

Смеси ППВХ с содержанием 30-40 % эластомера ПУМ-1 по морозостойкости (выдерживают температуру до 243 К), прочности при разрыве ($\sigma = 35-45$ МПа), модулю упругости при 100% удлинении ($E_{100} = 7-8$ МПа), относительному удлинению ($\epsilon = 450-500$ %) и остаточной деформации ($l_{ост} = 10-25$ %) не уступают ТПУ.

Согласно данным ИК-спектроскопии [8] в НАК-5 и НАК-6, стабилизированных преимущественно водородными связями ($NH^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$), происходит разрушение ассоциатов ЖС. В таких системах наноразмерные частицы дисперсной фазы ПВХ в эластомерной матрице являются активным армирующим наполнителем, упрочняющий эффект которых на композит зависит от энергии межфазных взаимодействий. Сравнительную оценку энергии межфазных взаимодействий в НАК проводили по отклонению показателей прочности на разрыв от аддитивных значений ($\Delta\sigma$). Как видно из данных табл.1, благодаря сильным межфазным взаимодействиям прочность нанокомпозитов НАК-5 и НАК-6 превышает аддитивные значения на 37-40 %, а прочность эластомеров ПУМ-3 и ПУМ-4 повышается на 80 и 60 % соответственно. Стабилизированный донорно-акцепторными связями нанокомпозит НАК-8 характеризуется наибольшим упрочнением – до 90 %.

Таким образом, полученные наноструктурированные термоэластопласты представляют интерес для замены ТПУ в традиционных областях их применения в легкой промышленности (покрытия, искусственная кожа, клеи) и в медицине.

1. Омельченко С.И., Кадурин Т. И. Модифицированные полиуретаны. – К.: Наук. думка, 1983. – 225 с.
2. Wang C. B., Cooper S. L. Morphology and properties of poly(vinyl chloride)-polyurethane blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1981. – 26, № 9. – P. 2989-3006.
3. Kalfoglou N.K. Property-composition dependence of polyurethane-poly(vinyl chloride) blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1981. – 26, № 9. – P. 823-831.
4. Sudaryanto, Nishino T., Ueno M. Miscibility of segmented polyurethane/poly(vinyl chloride) blends // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – 82, № 12. – P. 3022-3029.
5. Kim Y., Cho W.-Y., Ha C.-S. Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – 71, № 3. – P.415-422.
6. Malysheva T.L. Investigating the modification of a polyurethane elastomer with vinyl chloride polymers // Int. Polym. Sci. Technol. – 2014. – № 6. – P. 4-7.
7. Malysheva T.L., Golovan S.V., Starokadomsky D.L. The effect of interfacial interactions on a structure and properties of polyurethane elastomer/poly(vinyl chloride) blends // Open J. Org. Polym. Mater. – 2011. – № 3. – P. 1-7.
8. Малышева Т.Л., Головань С.В. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносист. Наноматер. Нанотехнол. – 2012. – 10, №4. – С. 687-699.
9. Malysheva T.L. Nanoheterogeneous structure formation in polyurethane elastomer – poly(vinyl chloride) blends // Proc. NAP. – 2016. – 5, № 2. – P. 1-4.

АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ Pt^{2+} МАГНІТОЧУТЛИВИМ НАНОКОМПОЗИТОМ Fe_3O_4/γ -АПС

Махневич Д.С.¹, Камінський О.М.¹, Горбик П.П.²

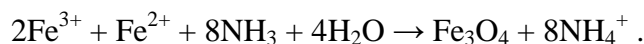
¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, alexkamin@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка

Останніми роками з'явилося багато наукових публікацій, присвячених створенню нових ефективних магніточутливих наноструктур з багаторівневою наноархітектурою широкого функціонального призначення, зокрема: для потреб медицини, біології, екології, хімічної технології, техніки тощо. В цьому аспекті особлива увага приділена магніточутливим наноконкомпозитам типу ядро – оболонка, що створені на основі нанорозмірного однодоменого магнетиту і можуть використовуватись для адсорбції лікарських препаратів, комплексів і йонів важких металів, токсичних речовин різної хімічної природи. [1]

Метою даної роботи є: вивчення кінетичних характеристик адсорбційної іммобілізації комплексів платини магніточутливим наноконкомпозитом Fe_3O_4/γ – АПС.

Синтез магнетиту [2] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно стехіометрії реакції:

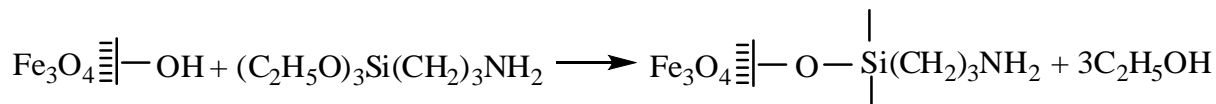


Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою.

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала $S = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, середній розмір частинок 3 – 24 нм, а кількість реакційноздатних -ОН груп поверхні становила 2,2 ммоль/г.

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ -амінопропілтриетоксисиланом (γ – АПТЕС) здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [2].

В результаті модифікування поверхні магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ -амінопропільних груп. Відбувається реакція поліконденсації:



На поверхні магнетиту формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації. Для підтвердження утворення на поверхні відповідних зв'язків синтезований НК Fe_3O_4/γ – АПС, було досліджено методами ІЧ - Фур'є спектроскопії та трансмісійної електронної спектроскопії. Встановлено, що характер форми вихідного магнетиту та НК, Fe_3O_4/γ -АПС не змінюється, що свідчить про утворення структури типу ядро – оболонка.

Методом термодесорбції азоту визначено питому поверхню НК Fe_3O_4/γ -АПС ($S_{\text{num}}=90 \text{ м}^2/\text{г}$), а методом термогравіметичного аналізу та шляхом титрування визначено кількість реакційноздатних функціональних $-NH_2$ груп поверхні, яка становила 2,4 ммоль/г.

Ємність сорбенту A (мг/г) розраховували за формулою: $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$.

Ступінь вилучення R , % визначали за формулою: $R, \% = [(C_0 - C_{\text{ривн.}}) / C_0] \cdot 100$.

Адсорбційна ємність комплексів Pt^{2+} (A , мг/г), ступінь вилучення (R , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу E (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину $C_0 = 300 \text{ мг/л}$, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять: $A = 84,0 \text{ мг/г}$, $R = 93,8\%$, $E = 4200 \text{ мл/г}$ відповідно (Рис.1.).

Залежність адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) було проаналізовано відповідно до кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Отримані дані свідчать, що концентрація адсорбенту залишалася сталою протягом всього часу контакту НК з розчином адсорбату.

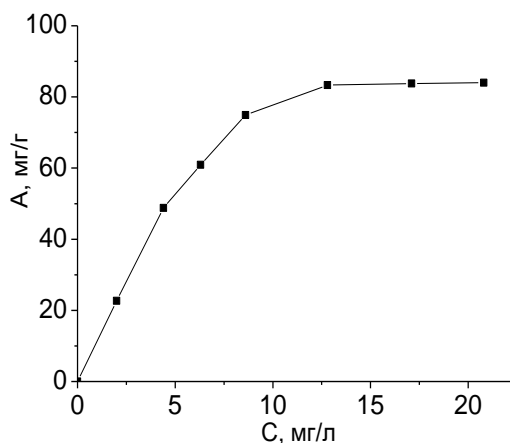
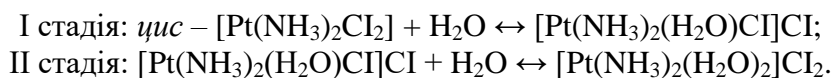


Рис 1. Ізотерма адсорбції комплексів Pt^{2+} з розчину на поверхні Fe_3O_4/γ -АПС.

Встановлено, що кінетика адсорбції комплексів платини(II) НК Fe_3O_4/γ -АПС описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із значень константи швидкості ($k_2 = 0,014$ г/мг·хв) та початкової швидкості адсорбції ($v_0 = 3,41$ мг/г·хв). Це означає, що на поверхні НК адсорбується два різних комплекси платини, які утворюються в процесі гідролізу при рН = 6,9 – 7,1:



Константи дисоціації комплексів становлять $10^{-2} - 10^{-3}$. Друга стадія гідролізу в живих системах, скоріш за все, не реалізується, оскільки аквакомплекс $[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]^+$ високоактивний і швидко вступає в реакцію з біомолекулами [3].

Одержані результати свідчать про адсорбційну активність композиту Fe_3O_4/γ -АПС, дещо вищу, в порівнянні з чистим магнетитом, що пояснюється наявністю функціональних NH_2 -груп на поверхні НК.

1. Абрамов М.В., Кусяк А.П., Камінський О.М., Туранська С.П., Петрановська А.Л., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез та властивості магніточутливих поліфункціональних нанокompозитів для застосування в онкології // [Міжвід. зб. наук. пр. «Поверхність» Ін-т хімії поверхні НАН України. – К.: Наукова думка. – 2017. – Вып. 9 \(24\) – С. 165-198.](#)

2.. Petranovska A.L, Abramov N.V., Turanska S.P., Gorbyk P.P., Kaminskiy A.N., Kussyak N. V. Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite. // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2015. – Vol. 5, Is. 3. – P. 275-285.

3. Тулуб А.А. Кинетические механизмы связывания *цис*-дихлородиамминоплатины (II) и ее моно-аква-формы с олигонуклеотидами // Молекуляр. биол. – 1998. – Вып 32 (5). – С. 854 – 859.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Ненастіна Т.О.¹, Ведь М.В.², Сахненко М.Д.², Фоміна Л.П.², Проскуріна В.О.²

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, nenastina@ukr.net

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Електролітичні покриття та сплави, як відомо, залежно від складу володіють різними фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками. При гальванічному осадженні склад покриттів сплавами залежить від параметрів катодного процесу. При зміні режимів електрокристалізації варіюється склад осаджуваних сплавів, а отже, і властивості одержуваних покриттів. Легування гальванічних покриттів кобальту рідкісними (Zr) і тугоплавкими (W, Mo) металами дозволяє отримати сплави з високою пластичністю, жароміцністю, корозійною стійкістю та значним рівнем міцності [1, 2]. Основною загальною властивістю сплавів вольфраму, молібдену та цирконію з кобальтом є те, що вони можуть бути виділені з подібних електролітів [3].

За останні роки накопичився великий фактичний матеріал, що висвітлює результати дослідження умов електроосадження згаданих сплавів з металами підгрупи заліза. Однак практичне застосування мають поки лише деякі з них. Однією з причин обмеженого використання електролітичного способу нанесення покриттів такими сплавами є складність контролю електроліту і управління процесом. Таким чином, проведення досліджень, що направлені на визначення залежності швидкості формування покриттів і складу сплавів Co-Mo-W і Co-Mo-Zr від часу обробки поверхні є актуальною та своєчасною проблемою.

Метою даної роботи було вдосконалення електрохімічної технології покриттів сплавами кобальту з нетоксичних електролітів зі збереженням високого рівня функціональних властивостей.

Електрохімічне осадження потрібних сплавів на основі кобальту з тугоплавкими металами та цирконієм проводили з полілігандного цитратно-дифосфатного електроліту в гальваностатичному режимі $j = 4 \text{ А/дм}^2$. Як розчинні аноди використовували кобальтові пластини. Електроліти для осадження сплавів Co-Mo-W і Co-Mo-Zr готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [4]. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (M0).

Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ». Аналіз проводили мінімум у 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень. Вихід за струмом сплаву визначали гравіметричним методом з урахуванням загальної кількості електрики, що перепопущена через електрохімічну комірку.

Дослідження впливу режимів електролізу на склад, структуру і морфологію поверхні електролітичних покриттів Co-Mo-W та Co-Mo-Zr, а також встановлення їх взаємозв'язку з фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями синтезованих сплавів є основою для рекомендацій щодо застосування матеріалів.

Зазначимо, що важливою складовою синтезу якісних покриттів сплавами заданого складу є стабільність рН електроліту, оскільки при підкисленні середовища відбувається полімеризація оксоаніонів, а в лужній області можливе формування гідроксидів і/або гідроксосполук кобальту.

Вплив часу осадження тернарного сплаву Co-Mo-W на його склад та вихід за струмом представлено на рис. 1. Отримані результати можна пояснити наступним чином, в початкові секунди електролізу відбувається електрохімічне осадження суцільного тонкого (моно шару) кобальту на поверхні зразка. У сплав Co-Mo-W тугоплавкі метали співсаджуються конкурентно внаслідок зміни швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових зі зміною поляризації, що призводить до поступового збагачення покриттів молібденом при зростанні часу за рахунок зменшення вмісту вольфраму.

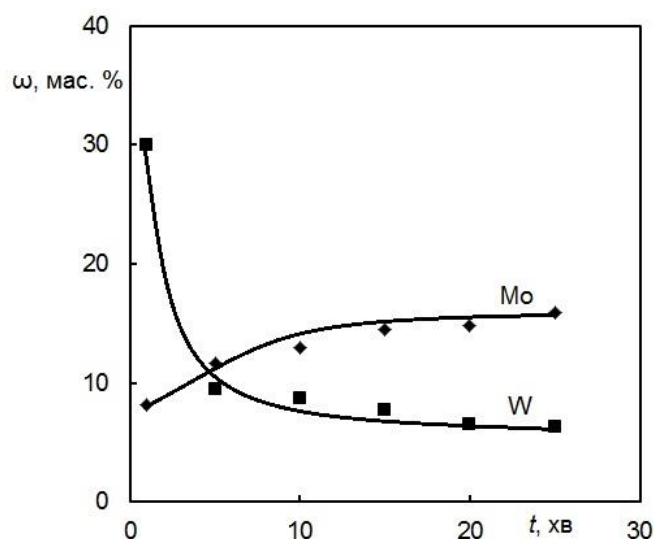


Рис.1 Змінення вмісту тугоплавких металів у тернарному сплаві Co-Mo-W з часом осадження

В першу хвилину співосадження металів у сплав Co-Mo-Zr у складі покриття відсутній цирконій, що імовірно пов'язано з каталітичною дією шару кобальту на розряд іонів тугоплавких металів. Подальше осадження Zr відбувається вже до сплаву $\text{Co}_{84}\text{Mo}_{16}$. Під час нанесення покриття спостерігається підвищення вмісту цирконію в сплаві до 0,6 мас. %, з одночасним збільшенням молібдену до 16-19 мас. %.

Для визначення ефективності процесу встановлено вплив часу осадження на вихід за струмом (рис.2). Так вихід за струмом для сплаву Co-Mo-W практично не залежить від часу електролізу і знаходиться на досить високому рівні у межах 75-80%, в той час як для сплаву Co-Mo-Zr цей показник зменшується з часом осадження покриття. Підвищення вмісту молібдену з цирконієм у сплаві Co-Mo-Zr негативно впливає на вихід за струмом, оскільки ці метали мають більш менше значення перенапруги водню, і як наслідок, високу каталітичну активність в реакції виділення водню.

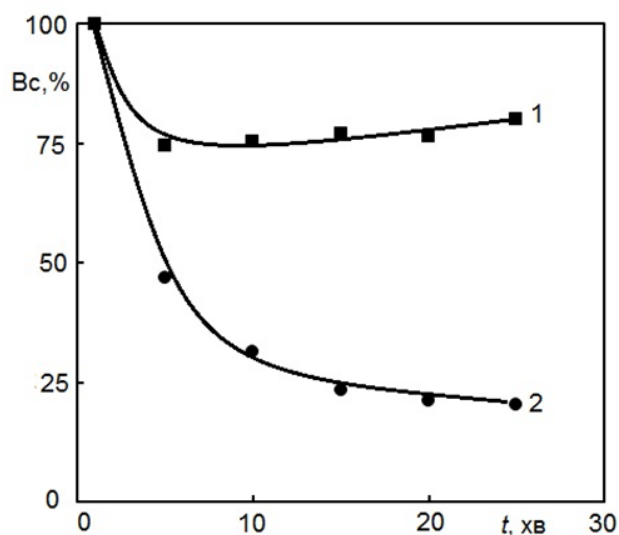


Рис. 2 Вплив часу осадження покриттів сплавами Co-Mo-W (1) і Co-Mo-Zr (2) на вихід за струмом

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що з цитратно-дифосфатних електролітів у гальваностатичному режимі формуються електролітичні покриття сплавами Co–Mo–W і Co–Mo–Zr з високим відсотком тугоплавких компонентів та вмістом цирконію до 1 %. Доведено, що вихід за струмом сплавів залежить від природи співосаджуваних металів і часу електролізу.

1. Ved M. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings / M. Ved, N. Sakhnenko, T. Bairachnaya, N. Tkachenko // Functional materials. – 2008. – №4. – P. 613-617.

2. Sakhnenko N. D. Functional Coatings of Ternary Alloys of Cobalt with Refractory Metals / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, Yu. K. Hapon, and T. A. Nenastina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88. – No. 12. – pp. 1941–1945.

3. Кузнецов В.В., Пшеничкина Т.В. Кинетика катодных реакций при осаждении сплава кобальт-молибден // Электрохимия.– 2010.– Т. 46, №4.– С. 423–432.

4. Yar-Mukhamedova G. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina // Applied Surface Science. – 2018. – V.445. – pp.298 – 307.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДИСПЕРСНИХ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНИХ НОСІЇВ ДЛЯ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Паєнтко В.В., Матковський А.К.

Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАНУ, payentkovv@gmail.com

Створення нових форм доставки біологічно-активних речовин (БАР) є важливою і актуальною проблемою сучасної фармакології та косметології. Використання носіїв для БАР дозволяє отримувати лікарські форми з поліпшеною сумісністю з біологічними рідинами, контрольованим часом надходження в організм, високою стійкістю при зберіганні тощо.

Шляхом створення композиційних матеріалів, які забезпечать необхідний вміст БАР та їх контрольоване вивільнення можна обґрунтовано сподіватись досягнення позитивних результатів в цьому напрямку. В даній роботі пропонується створення композитів на основі глинистих мінералів та нанокремнезему, які забезпечують різні форми включення активної речовини за рахунок оптимізації складу та вдосконалення методик формування. Значна гідрофільність глин підвищує вологовмісність матеріалів і, як наслідок, дозволяє підвищити вміст БАР[1]. Тиксотропні властивості глин та високодисперсних кремнеземів впливають на процеси структуроутворення, що при використанні механохімічних підходів сприятиме формуванню композитів, текстура яких забезпечуватиме контрольоване вивільнення БАР.

Композиційні матеріали складу глина/нанокремнезем/БАР є перспективною основою багатьох косметичних засобів, зокрема зубних паст. У таких випадках композит виконує функцію як абразивного матеріалу, так і засобу доставки БАР до ротової порожнини. Відбувається одночасне чищення та профілактика від багатьох захворювань(запалення ясен, зубного каменю та ін.)

Формування зубної пасти відбувається методом механохімічної активації, чому сприяють тиксотропні властивості компонентів (глинистих мінералів і високодисперсних кремнеземів) (рис.1).

Як джерело БАР використовувалися :

- пудра нім *Azadirachta indica*(засіб проти кровоточивості ясен);
- *Siwak* або *Miswak*(містить антибактеріальні сполуки, що запобігають появі карієсу);
- амла *Phyllanthus emblica*(для чутливих зубів);
- *Liththame*-містить біодоступний кальцій, має мінералізуючу дію на зубну емаль.

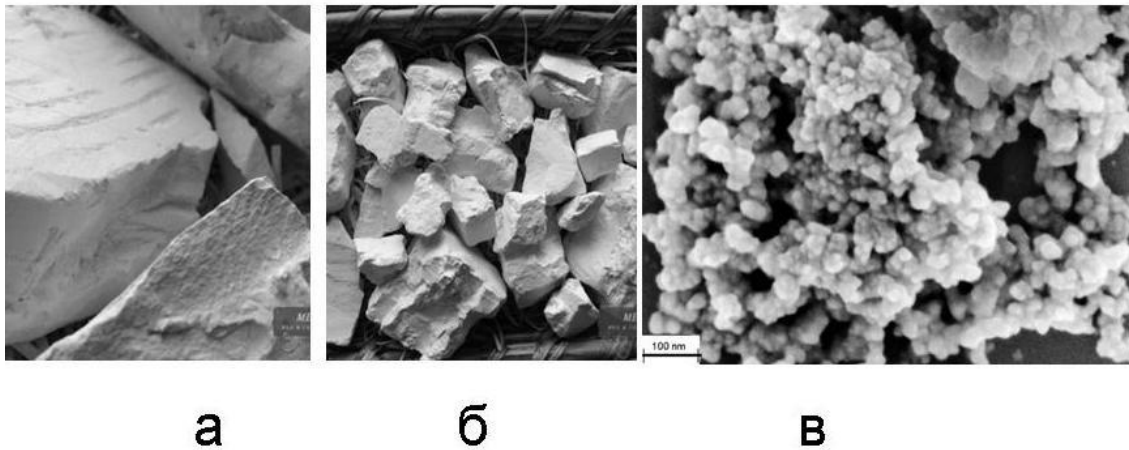


Рис. 1. а, б-глинисті мінерали (жовта каолінова глина та каолін), в-високодисперсний кремнезем

Таким чином, були розроблені рецептури відбілюючих та ремінералізуючих зубних паст.

Досліджено взаємодію комбінації глина/нанокремнезем із поверхнево-активними речовинами на основі кокосової (Cocoamidopropyl Betaine) та олії какао (Sodium Cocosbutteramphoacetate), а також глюкотайнами.

Досліджено вплив наносистем, які входять до складу багатокомпонентної пасти на взаємодію з поверхнею зубної емалі та каменю.

Таким чином, були розроблені рецептури відбілюючих та ремінералізуючих зубних паст (рис. 2).



Рис. 2. Макет упаковки зубної пасти, узгодженої з представниками торгової марки «KosMystik» (ТОВ «МОДУЛЬ ЛТД»). Назва продукту «Pates Charmantes»

1. Паентко В.В., Матковский А.К. Глава 9. Глинистые минералы как компоненты косметических средств.//Научное окружение современного человека: Экономика, Менеджмент, Медицина и фармацевтика, Химия, Биология, Сельское хозяйство, География и Геология : монография / [авт.кол. : Львович И.Я., Н.М.Орлов, Преображенский А.П., Толбатов А.В., Чопоров О.Н. и др.]. – Одесса: Купrienko св, 2018 – С.98 – 104.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТИХ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО АЗОБАРВНИКІВ

Роїк Н.В., Белякова Л.О., Дзязько М.О.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

roik_nadya@ukr.net

Обсяги виробництва барвників у хімічній промисловості постійно зростають. Тому нагальною проблемою є очистка стічних вод до стану, коли вони можуть бути повернуті в виробничий цикл, а при неможливості або економічній недоцільності – доведені до такого рівня чистоти, коли скидання їх у водойми не завдасть шкоди природі. Одними з найбільш численних органічних барвників, які потрапляють у стічні води підприємств хімічної промисловості, є азобарвники – сполуки, що містять у своїй структурі ауксохромні азогрупи [1, 2]. Під дією відновників чи випромінювання вони здатні розкладатися з утворенням ароматичних амінів. Тому потенційна небезпека стічних вод, що містять азобарвники, зумовлена високою токсичною, мутагенною та канцерогенною дією продуктів їх розкладу [3].

Найбільш поширеними методами, які використовують для очистки стічних вод від органічних барвників на сьогоднішній день, є мембранна фільтрація, сорбція, флокуляція, коагуляція, хімічна та біологічна деградація. Сорбційне вилучення барвників має ряд переваг, серед яких висока ефективність, відносно низька собівартість сорбентів та очисних споруд, невелика площа, яку займає установка сорбційної очистки, можливість подальшої регенерації та утилізації сорбенту, здатність селективної сорбції речовин з багатокомпонентних сумішей.

Мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 є перспективними неорганічними матрицями для створення високоефективних сорбційних матеріалів не лише завдяки їх хімічній, термічній та гідролітичній стійкості, розвинутій поверхні та великому об'єму пор, а й високій реакційній здатності силанольних груп у різноманітних хімічних реакціях, які приводять до істотної зміни будови і фізико-хімічних властивостей модифікованих кремнеземів. Серед органічних сполук, які можуть бути іммобілізовані на поверхні кремнезему, значний інтерес привертають циклодекстрини (ЦД). Характерною особливістю ЦД є унікальна здатність утворювати супрамолекулярні комплекси включення типу “хазяїн–гість” з органічними та неорганічними сполуками як у водних розчинах [4–7], так і в поверхневому шарі кремнезему [8–10].

У даній роботі було здійснено вивчення сорбційного вилучення метилового червоного (МЧ) та алізаринового жовтого (АЖ) β -ЦД-вмісними кремнеземами з водних розчинів з різним рН. Мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 з хімічно закріпленими β -ЦД-вмісними групами було одержано в результаті поліконденсації тетраетилортосилікату (ТЕОС) та β -ЦД-вмісного силану в присутності темплату – цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) (Рис. 1). Будову синтезованих матеріалів встановлено за допомогою хімічного аналізу, інфрачервоної спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, рентгенівської дифракції та трансмісійної електронної мікроскопії (Таблиця 1). Показано, що впорядкованість мезопористої структури синтезованих органокремнеземів залежить від мольного співвідношення компонентів (β -ЦД:3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕОС): 1,1'-карбоніл-діімідазол) у процесі синтезу β -ЦД-вмісного силану. Збільшення вмісту етоксисилільної складової у структурі β -ЦД-силану приводить до одержання органокремнеземів з більшою кількістю іммобілізованих олігосахаридних груп. Проте, аналіз їх пористої структури свідчить, що лише кремнеземи 3 та 4 мають гексагонально впорядковану мезопористу структуру, у якій прослідковується дальній порядок (Таблиця 1). Подальше збільшення співвідношення між органічними якірними групами та олігосахаридною складовою в β -ЦД-вмісному силані призводить до формування розупорядкованої мезопористої структури.

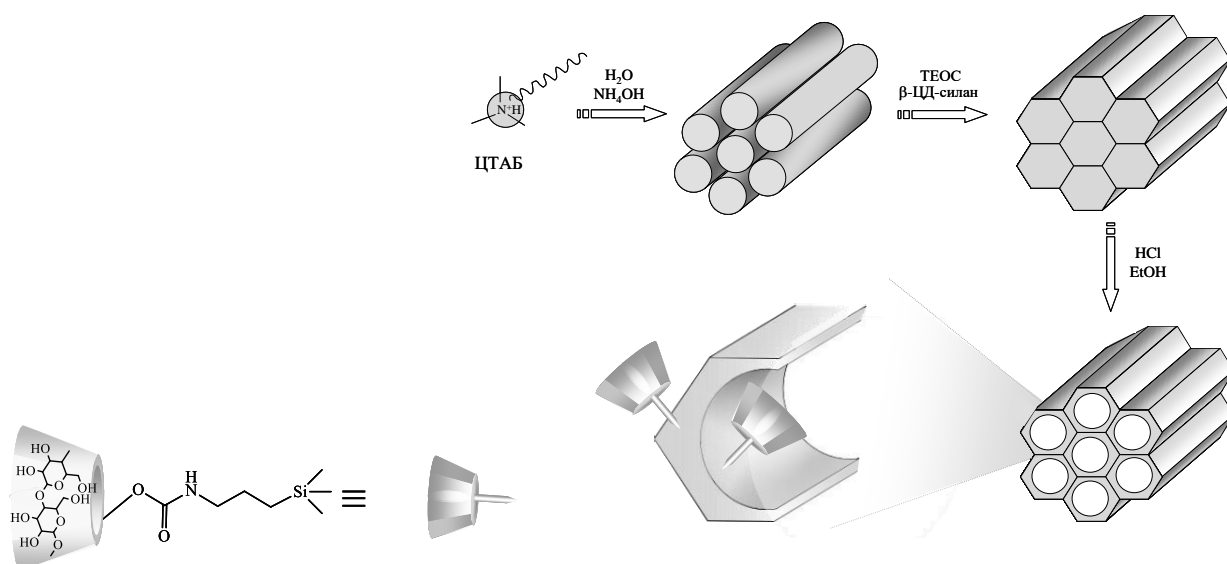


Рис. 1. Золь-гель синтез кремнезему типу МСМ-41 з хімічно закріпленими β-циклодекстринвмісними групами.

Таблиця 1. Структурні параметри мезопористих кремнеземів (за даними хімічного аналізу, рентгенівської дифракції та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту).

Кремнезем	Мольне співвідношення β-ЦД: АПТЕОС у синтезі силану	Вміст поверхневих груп, ммоль/г		d ₁₀₀ , нм	a, нм	S _{БЕТ} , м ² /г	V, см ³ /г	D, нм
		[β-ЦД]	[NH ₂]					
1	—	—	—	4.17	4.82	995	0.75	3.7; 5.1
2	1:1	0.01	0.05	4.11	4.75	802	1.38	3.9; 5.1
3	1:1	0.02	0.05	4.11	4.75	812	1.06	3.9; 5.1
4	1:3	0.07	0.11	3.93	4.54	512	0.60	2.5; 3.3; 5.1
5	1:5	0.10	0.12	4.11	4.74	457	0.69	2.4; 3.1; 4.7

Сорбцію азобарвників було вивчено на гідроксильованому мезопористому кремнеземі (кремнезем 1) та кремнеземі з хімічно закріпленими β-ЦД-вмісними групами (кремнезем 4) з водних розчинів у залежності від тривалості контакту, рН середовища та рівноважної концентрації. На основі аналізу кінетичних кривих сорбції азобарвників кремнеземами 1 та 4 з фосфатних буферних розчинів з рН 1.0 та 7.0 показано, що сорбційна рівновага встановлюється протягом 6 год. Ефективність сорбційного вилучення МЧ та АЖ залежить від кислотності водного середовища та досягає максимальних значень у діапазоні рН від 3 до 5. Очевидно, головну роль у сорбції на поверхні кремнезему 1 відіграють водневі зв'язки між неіонізованими силанольними групами МСМ-41 та основними центрами барвника (атом Нітрогену азо- чи диметиламіногрупи). Сорбція на поверхні кремнезему 4 відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків між силанольними (чи 3-амінопропільними) поверхневими групами та нітрогенвмісними центрами (чи карбоксильною групою) барвника відповідно. Крім того, поверхневі макроциклічні групи олігосахариду теж приймають участь у вилученні МЧ та АЖ з фосфатних буферних розчинів.

Щоб з'ясувати роль поверхневих β-ЦД-вмісних груп у сорбції барвників, було вивчено взаємодію кремнеземів 1 і 4 з МЧ та АЖ у розчинах з рН 7.0 та рН 1.0, де їх сорбція найменша (Рис. 2). У нейтральних розчинах близько 56 % силанольних груп МСМ-41 знаходяться в іонізованому стані. Тому вони втрачають здатність взаємодіяти з негативно зарядженою формою МЧ, але можуть брати участь у поглинанні аніонів АЖ завдяки взаємодії з його гідроксильною групою. При рН 7.0 атом Нітрогену 3-амінопропільних груп

кремнезему 4, що має неподілену електронну пару, не може взаємодіяти з карбоксильною групою чи Нітрогеном азогрупи барвників, а його внесок в утворення водневого зв'язку з гідроксильною групою АЖ незначний, оскільки pK_{a2} барвника має високе значення ($pK_{a2} = 10.5$). Можна вважати, що збільшення сорбції МЧ та АЖ на кремнеземі 4 порівняно з МСМ-41 при рН 7.0 (Рис. 2) зумовлено, головним чином, присутністю олігосахаридних груп, що здатні утворювати поверхневі комплекси включення з протолітичними формами барвника.

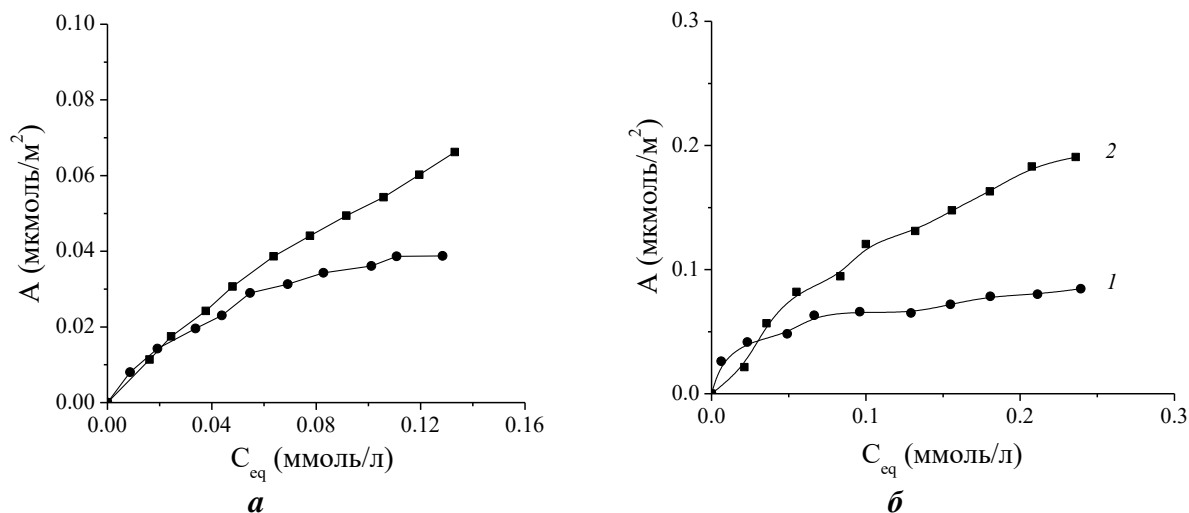


Рис. 2. Ізотерми сорбції МЧ (а) та АЖ (б) на кремнеземах 1 (●) і 4 (■) з фосфатних буферних розчинів (0.017–0.167 та 0.129–0.323 ммоль/л відповідно) з рН 7.0 при 293 К.

Отже, основний внесок у збільшення сорбції зумовлений присутністю на поверхні адсорбенту олігосахаридних груп, які здатні утворювати комплекси включення з барвником. Одержані результати рівноважної сорбції проаналізовано з використанням рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха-Петерсона. Порівняльний аналіз коефіцієнтів змішаної кореляції та критеріїв хі-квадратів доводить, що модель Редліха-Петерсона у найбільшій мірі підходить для опису рівноважної сорбції МЧ і АЖ на МСМ-41 і β -ЦД-вмісному кремнеземі при рН 7.0.

1. Коган И.М. Химия красителей. М.: Госхимиздат, 1956.
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей / Пер. с англ. под ред. Г.Н. Ворожцова. М.: Мир, 1987.
3. Erkurt H.A. Biodegradation of Azo Dyes // The Handbook of Environmental Chemistry. – 2010. – V. 9. – P. 215.
4. Hegeson R.C., Timko J.M., Cram D.J. Structural requirements for cyclic ethers to complex and lipophilize metal cations or alpha-amino acids // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, N 9. – P. 3023–3025.
5. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
6. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. – New York: Wiley, 2009. – 990 p.
7. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 1743–1753.
8. Wang C., Li Z., Cao D. et al. Stimulated release of size-selected cargos in succession from mesoporous silica nanoparticles // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – P. 5460–5465.
9. Nietzold C., Dietrich P.M., Lippitz A. et al. Cyclodextrin-ferrocene host-guest complexes on silicon oxide surfaces // Surf. Interface Anal. – 2016. – V. 48, N 7. – P. 606–610.
10. Shen H.-M., Zhu G.-Y., Yu W.-B. et al. Surface immobilization of β -cyclodextrin on hybrid silica and its fast-adsorption performance to p-nitrophenol from a aqueous phase // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 84410–84422.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТОЧОК СИНТЕЗОВАНИХ ХІМІЧНИМ ТА ПІРОЛІТИЧНИМ МЕТОДАМИ

Севостьянов С.В.¹, Вірний Д. В.², Кисіль Д.В.² Рудько, Г.Ю.², Васін А.В.^{2,3},
Тьортих В.А.¹, Назаров О.М.^{2,3}

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, sevostianov.s@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

³Національний Технічний Університет України
«Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського»

Люмінесцентні вуглецеві наноточки останнім часом привертають увагу дослідників завдяки виявленій у 2004 році здатності випромінювати світло широкого видимого діапазону при кімнатній температурі. Карбонові наноточки поєднують в собі корисні властивості традиційних напівпровідних квантових точок: залежність люмінесцентних властивостей від розмірів наноточок та характеру функціоналізації поверхні, відсутність токсичних елементів у складі та біосумісність з живими організмами. Додатковою перевагою є відносна простота синтезу, який не вимагає екстремальних умов та дуже дорогого обладнання. Широкий спектр методів синтезу дає змогу отримувати карбонові наноточки різних розмірів. Найбільш поширеними є методи хімічного синтезу з органічних прекурсорів при підвищеній температурі. Рідше використовуються фізичні методи, наприклад плазмове розпилення. У даній роботі приводяться результати порівняльного аналізу фотолюмінесцентних властивостей вуглецевих наноточок, синтезованих «класичним» хімічним методом і диспергованих в матриці POSS, функціоналізованій октатетраметиламонієм (TMA-POSS) [1], та комбінованим методом послідовної хімічної обробки пірогенного кремнезему фенілтриметоксисиланом та послідовним термічним піролізом в інертному середовищі [2].

Довжина хвилі випромінювання наноточок, інкорпорованих в TMA-POSS, не залежить від впливу розчинника в процесі синтезу, в той час як спектральні властивості фотолюмінесценції синтезованих комбінованим методом вуглецевих точок дуже сильно залежать від температури піролізу. Для спрощення аналізу, були використані зразки вуглецевих наноточок синтезованих комбінованим методом при 600 °С, випромінювання яких в видимому діапазоні максимально подібно до «хімічно» синтезованих наноточок.

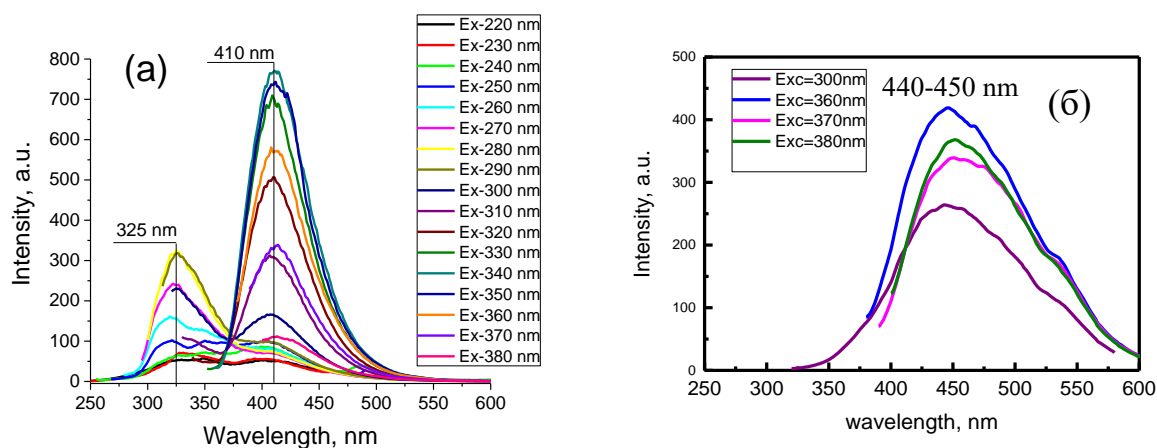


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції в залежності від довжини хвилі збуджуючого випромінювання «хімічних» (а) та синтезованих комбінованим методом (б) вуглецевих наноточок, диспергованих в сисекоксановому полімері та пірогенному кремнеземі відповідно.

Показано, що обидва типи вуглецевих наноточок дають яскраву фотолюмінесценцію у видимій області але спектральні властивості в ультрафіолетовому та червоному діапазоні суттєво відрізняються (Рис.1. а,б). Основною відмінністю є наявність в «хімічних» наноточках додаткової ультрафіолетової смуги випромінювання з максимумом інтенсивності близько 325 нм і значно менша інтенсивність випромінювання в довгохвильовому спектральному діапазоні. Але важливо відмітити, що у вихідних зразках синтезованих комбінованим методом наноточок, тобто до термічного піролізу, також спостерігається інтенсивна ультрафіолетова смуга, яка приписується ексимерним станам фенільних груп та/або мономерам біфенільних структур (Рис.2).

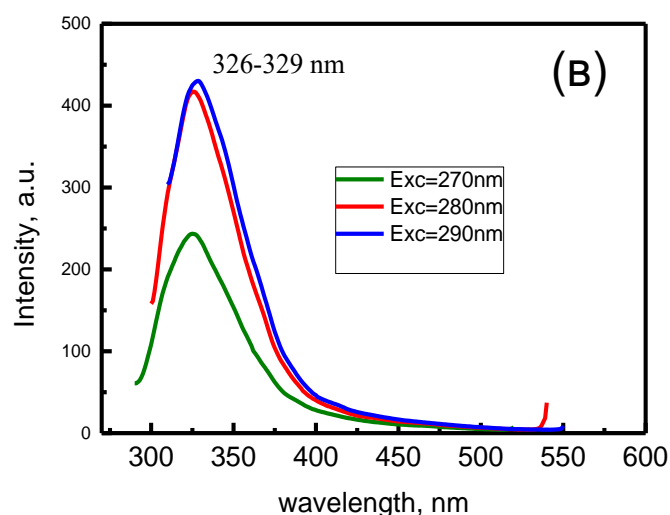


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції в залежності від довжини хвилі збуджуючого випромінювання зразків синтезованих комбінованим методом наноточок до їх термічного піролізу.

Аналіз спектрів збудження дозволяє припустити, що у випадку «хімічних» наноточок випромінювання має місце не тільки в самих наноточках, тобто вуглецевих агрегатах, але і в окремих флуорофорах, які структурно можна асоціювати з фенільними групами. В «комбінованих» наноточках фенільні групи, присутні в зразках-прекурсорах, або розпадаються або об'єднуються в 2- та 3-фенільні структури, а продукти піролізу утворюють наноагрегати, по фотолюмінесцентним властивостям подібні до агрегатів «хімічних» наноточок. У доповіді будуть обговорені механізми фотолюмінесценції хімічні аспекти синтезу і оптимізації досліджених матеріалів, та практичні аспекти застосувань у світловипромінюючих пристроях та в якості люмінесцентних маркерів для біологічних досліджень та медичної діагностики.

1. Yu Wang, Sergii Kalytchuk, Lingyun Wang, a Olga Zhovtiuk, b Klara Cepe, Radek Zboril, Andrey L. Rogach, Carbon dot hybrids with oligomeric silsesquioxane: solid-state luminophores with high photoluminescence quantum yield and applicability in white light emitting devices Chem. Commun., 2015, 51, 2950

2. A.V. Vasin, D.V. Kysil, L. Lajaunie, G.Yu. Rudko, V.S. Lysenko, S.V. Sevostianov, V.A. Tertykh, Yu. P. Piryatinski, M. Cannas, L. Vaccaro, R. Arenal, A.N. Nazarov, Multiband Light Emission and Nanoscale Chemical Analyses of Carbonized Fumed Silica, Jour. Appl. Phys. **124**, 105108 (12 pages) (2018)

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ ПРИ 570 К ТА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Селезень А. О., Небожук М. Б., Піскач Л. В.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, lyuda0760@ukr.net

Дослідження системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ зумовлене пошуком проміжних тернарних, тетрарних фаз і твердих розчинів на їх основі для використання у прикладному матеріалознавстві. Метою роботи є вивчення взаємодії компонентів по перерізу квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$.

Для синтезу зразків системи використовували прості речовини (Tl, Cd, Sn, Se) високого ступеня чистоти. Синтез здійснювали у вакуумованих кварцових контейнерах одноступеневим високотемпературним методом у печі шахтного типу. Максимальна температура становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводився протягом 350 год при 570 К.

Дослідження фазових рівноваг по перерізу $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ проводили методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та диференційно-термічного аналізів.

Порошкові спектри синтезованих сплавів одержували на приладі ДРОН 4-13. Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм PDWin2 та CSD.

Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ досліджена в роботі [1]. Під час вивчення системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ нами підтверджено утворення сполук Tl_2SnSe_3 та Tl_4SnSe_4 при 570 К. Tl_2SnSe_3 плавиться конгруентно при 745 К і володіє орторомбічною сингонією (ПГ $Pnam$), CdSe має гексагональну сингонію (ПГ $P6_3mc$).

Переріз $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ виявився квазібінарним у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ [2] інконгруентним характером плавлення при 860 К. На перерізі $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ [рис. 1] яка кристалізується в просторовій групі $I-42m$, стр. тип $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$ [3], та має параметри ґратки $a = 0.80490(6)$ нм, $c = 0.68573(8)$ нм.

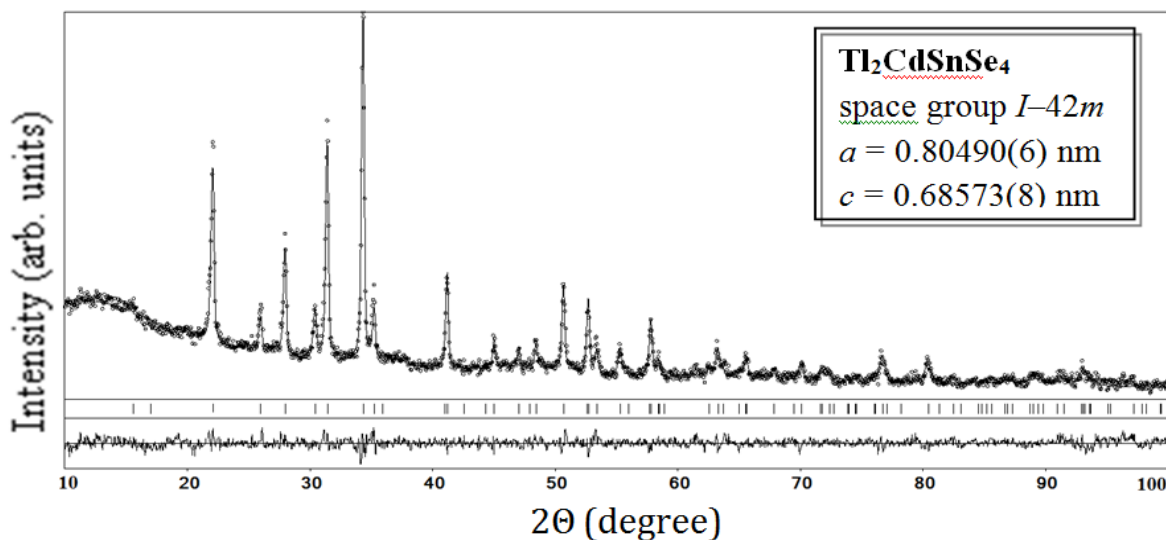


Рис. 1. Експериментальний (●●●), теоретичний (—) та різницевий профілі дифрактограми сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К (рис. 2) та виявлено при цій температурі існування:

– шести однофазних рівноваг: SnSe_2 , Tl_2SnSe_3 , $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, тверді розчини на основі Tl_2Se , Tl_4SnSe_4 і CdSe ;

– десяти двофазних рівноваг: $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}$; $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{SnSe}_2$, $\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4-\text{CdSe}$, $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4-\text{SnSe}_2$;

– п'яти трифазних рівноваг: $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}$; $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{CdSe}-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{CdSe}-\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4-\text{SnSe}_2$.

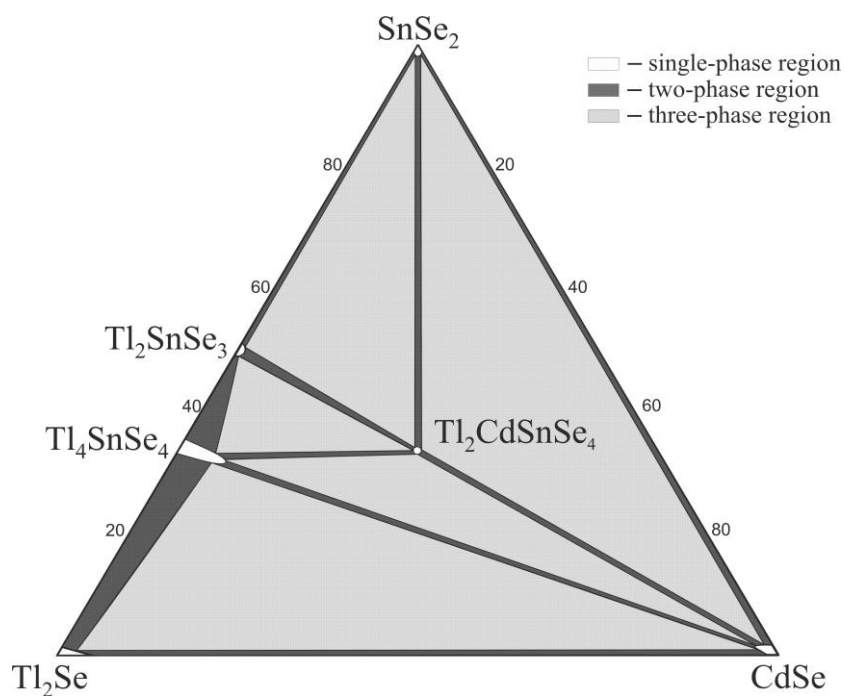


Рис. 2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К

Висновки. Встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ПГ $I-42m$, $a = 0.80490(6)$ нм, $c = 0.68573(8)$ нм. Побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К.

1. Фазові рівноваги в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{HgS}(\text{Se})-\text{SnS}(\text{Se})_2$ при 520 К / Олексеюк І. Д., Мозолук М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. // Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки. – 2010. – № 30. – С. 19 - 21.

2. Селезень А. О., Небожук М. Б., Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Піскач Л. В. (2018) Квазіпотрійна система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К. Матеріали IX Міжнародної наукової конференції «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали». – Lutsk–Lake «Svityaz», UKRAINE, 01.06.-05.06.2018.

3. McGuire M. A. Tl_2AXTe_4 ($A = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mn}$; $X = \text{Ge}, \text{Sn}$): Crystal Structure, and Thermoelectric Properties / M. A. McGuire, Th. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 6186–6191.

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ФТАЛОНІТРІЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ ЗА МАЛОГО ВМІСТУ НАНОЧАСТИНОК МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ ТА КРЕМНЕЗЕМУ

Сігарьова Н.В.¹, Горелов Б.М.¹, Місчанчук О.В.¹, Мельничук О.Г.^{2,3}, Файнлейб О.М.²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

"Nadezda Sigareva" microft2@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

³Національний університет «Києво-Могилянська академія», oleksandr4269@ukr.net

Фталонітрільні матриці та композити на їх основі володіють рядом характеристик, такі як високі термостійкість, механічна міцність, хімічна стійкість, які відкривають перспективи їх застосування в техніці, що працює в екстремальних умовах. Функціональні можливості фталонітрільних полімерів можна розширити за рахунок наповнювачів, які, взаємодіючи з макромолекулою, стабілізують полімерну структуру. На даний час актуальне створення термостійких композиційних матеріалів для використання при температурах до 375 °С. Одним із засобів поліпшення термічної стійкості є наповнення полімеру термостійкими наноматеріалами з різною реакційною здатністю поверхні. В даній роботі для підвищення термостійкості в ролі наповнювачів використані наночастинки модифікованого аміногрупами монтморилоніту та кремнезему.

Метою роботи є встановлення концентраційного впливу на термодеструкцію фталонітрільної матриці наночастинок монтморилоніту з низькою реакційністю поверхні та нанокремнезему з високою реакційністю поверхні та поверхневими центрами різної природи.

Матеріали і методи

Вихідним компонентом для створення матриці композитів використали термореактивний фталонітрільний мономер - 2,2-бис[4-(3,4-диціано-фенокси)феніл]пропан (бісфталонітрил бисфенолу А,) виробництва Шосткінського заводу хімічних реагентів, Україна (рис.1).

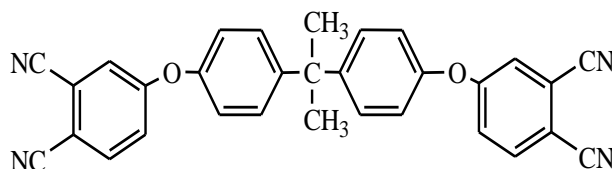


Рис. 1. Хімічна структура фталонітрільного мономеру.

Як наповнювачі використали мікрочастинки силікатного модифікованого аміногрупами монтморилоніту виробництва компанії Nanosor Inc., США, який являє собою сімейство глинистих силікатних мінералів з загальною формулою $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Питома поверхня частинок 14 - 17 м²/г, насипна густина - 0,41 г/см³. Вміст матеріалу в матриці був С = 0,03; 0,1 та 1 мас. %. Активними поверхневими центрами аміно-монтморилонітів є групи NH₂.

В ролі другого наповнювача використали нанорозмірний кремнезем SiO₂ марки А-300, Україна, за вмісту 1 мас. %. Питома поверхня частинок 285 м²/г, середній розмір 10 нм з активними поверхневими центрами, що містять кисень або ОН групу.

Термічна стійкість вихідної матриці та композитів проаналізована методом температуро – програмованої десорбції з мас - спектрометричною реєстрацією летучих фрагментів деструкції. Мас – спектрометричний аналіз атомних продуктів розкладу виконаний в діапазоні мас 10 – 200 m/z (m – маса, z – заряд фрагменту, z=1), температурному інтервалі 25 – 800 °С при тиску 0,1 Па та швидкості нагріву 8 °С/хв.

Результати

Маси основних летучих продуктів термічної деструкції ненаповненого полімеру знаходяться в інтервалі $15 \leq m/z \leq 96$, де найбільш інтенсивні лінії m/z – 18, 28, 44, 66 та 94 (рис.2а). Відповідно до структурної формули лінії відповідають атомним фрагментам H_2O (m/z 18), $-\text{CO}-$ або $-\text{CNH}_2-$ (m/z 28), $-\text{COC}-$ (m/z 40) або $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3-$ (m/z 44), $-\text{C}_3(\text{CH}_3)_2$ (m/z 66) та $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (m/z 94). Введення наповнювачів в полімер не змінює мас-спектр десорбованих продуктів, але істотно впливає на їх інтенсивність. Зокрема, інтенсивність виділення фрагментів деструкції композиту з 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту зросла \sim в 4 рази (рис.2в).

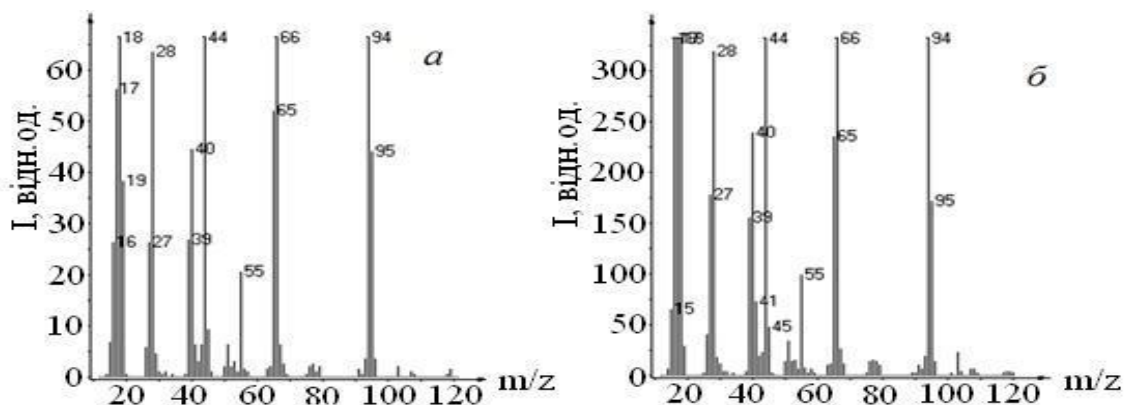


Рис. 2. Мас –спектр фталонітрильного полімеру (а) та його композиту з 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту (б).

Термодеструкція полімеру та композитів відбувається переважно в інтервалі температур 320 – 600 °С. Виключенням є деструкція фрагментів ОН, яка характеризується інтенсивною десорбцією за температур 500 – 750 °С (рис.3). Вплив наповнення на інтенсивність деструкції більшості атомних продуктів має виражений селективний характер, що виявляється в різкому посиленні терморуїнування за вмісту 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту, та виключно продуктів, які містять в складі гідроксильну групу або кисень. Деструкція фрагментів ОН немонотонно залежить від вмісту глини, її інтенсивність падає із ростом вмісту C і змінюється в широкому інтервалі температур (рис. 3а).

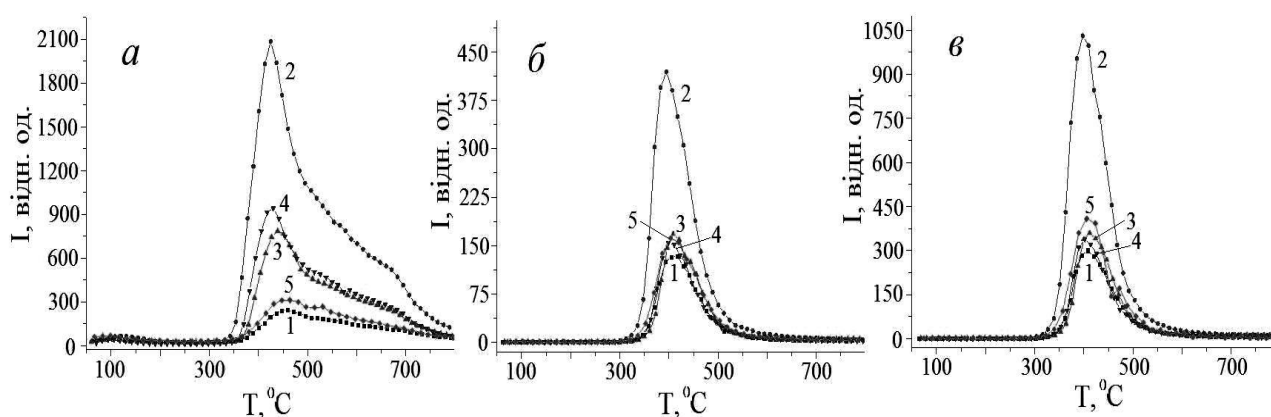


Рис. 3. Десорбційні криві атомних фрагментів з m/z 17 (а), 66 (б), 94 (в) при термодеструкції фталонітрильного полімеру (1) та його композитів з 0,03 (2); 0,01 (3) і 1 мас. % (4) аміно-монтморилоніту та 1 мас. % (5) нанокремнезему.

Температурний інтервал терморуїнування решти продуктів не змінюється та інтенсивність їх деструкції практично не залежить від вмісту наповнювачів. Крім того, за вмісту 0,03 мас. % монтмориленіту температура максимуму інтенсивності десорбції фрагментів ОН зростає до $T_m \approx 406$ °С. Аналогічний ефект підвищення температури T_m до 422 °С має місце за вмісту нанокремнезему 1 мас. %.

Аналіз температурної залежності виділення продуктів деструкції з вмістом кисню, показує, що введення нанокремнезему зміщує температуру початку деструкції в бік низьких температур, тоді як введення аміно-монтмориленіту не впливає на температурний інтервал їх десорбції (рис. 4).

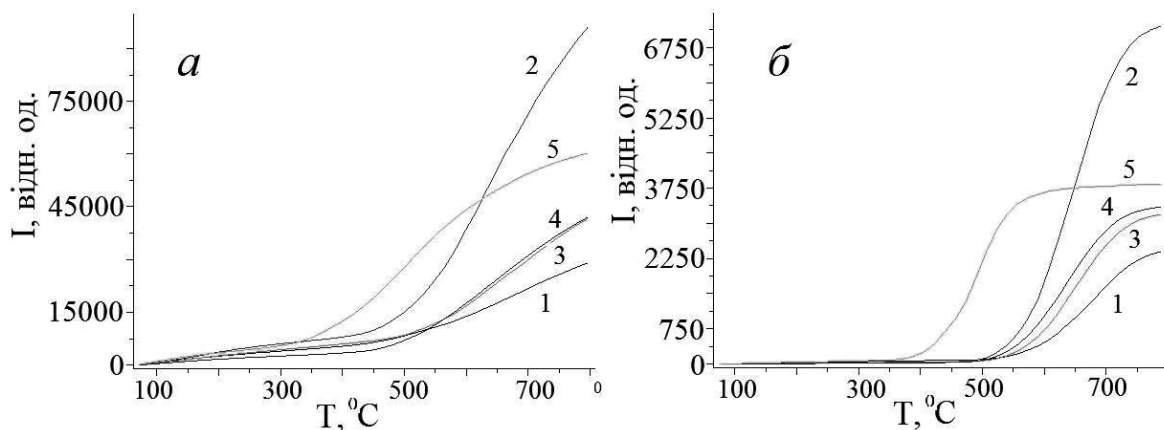


Рис. 4. Температурні залежності виділення атомних продуктів деструкції з m/z 28 (а) та 103 (б) для ненаповненого полімеру (1) та наповненого 0,03 (2); 0,01 (3) та 1 (4) мас. % аміно-монтмориленіту та 1 мас. % (5) нанокремнезему.

Висновки

Встановлено температурні інтервали та атомний склад продуктів термодеструкції фталонітрильного полімеру та його композитів з аміно-монтмориленітом та нанокремнеземом за вмісту не більше 1 мас. %.

Встановлено аномальне посилення термодеструкції фрагментів полімеру за вмісту аміномонтмориленіту 0,03 мас. % та її залежність від вмісту в складі летучих фрагментів ОН-груп та кисню.

Посилення термодеструкції пов'язується з наявністю в структурі фталонітрильного полімеру атомних структур з термоокисненим механізмом деструкції, який виявляється у вузькому інтервалі вмісту наповнювача, як додатковий вклад в термодеструкцію загальної маси полімеру.

ФОРМУВАННЯ НАНОПОР ПРИ ТЕРМОЛІЗІ БУРОГО ВУГІЛЛЯ З ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ

Тамаркіна Ю.В., Фролова І.Б., Чернишова М.І., Кучеренко В.О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Tamarkina@nas.gov.ua

Термоліз обробленого гідроксидом калію бурого вугілля (БВ) в середовищі азоту або аргону (лужна активація) веде до утворення вуглецевих матеріалів (ВМ) з розвиненою поруватою структурою [1]. При 700-900°C і співвідношенні КОН/вугілля $R_{\text{KOH}} \leq 4$ г/г отримано ВМ з величинами питомої поверхні $S=1700-3030$ м²/г [2–4]. Такі властивості, обумовлено домінуванням нанопор, роблять ВМ перспективними для використання в якості носіїв каталізаторів, електродів для суперконденсаторів [4], адсорбентів для зберігання Н₂ і природного газу [5], уловлювачів екотоксикантів з водних і повітряних середовищ [6].

Мета роботи – встановлення закономірностей формування нанопоруватої структури ВМ, які утворюються з БВ при підвищенні температури до 800°C в умовах активації з КОН. Вважалося важливим дослідити процес при відносно невеликому співвідношенні луг/вугілля ($R_{\text{KOH}} \leq 1$ г/г), що значною мірою може компенсувати головний технологічний недолік «класичної» лужної активації – необхідність використання значної кількості КОН.

Дослідження виконано на зразку демінералізованого БВ ($A^d=0.5\%$) з наступним вмістом елементів (% daf): С 70.6; Н 5.9; S 3.6; N 1.9; О 18.0. Обробку БВ лугом виконували імпрегнуванням; $R_{\text{KOH}}=1.0$ г/г [7]. Імпрегноване вугілля (40-50 г) нагрівали (4 град/хв) до заданої температури ізотермічної витримки ($t=200-800^\circ\text{C}$) в Ar, витримували 1 год і охолоджували. ВМ виділяли відмиванням лугою водою, 0.1М НСІ, знову водою до негативної реакції на іони Cl^- (по AgNO_3). ВМ сушили при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ і визначали вихід (помилка $\pm 2\%$). Зразки позначені ВМ(t), наприклад, ВМ(600) – зразок, отриманий при температурі 600°C. Характеристики поруватої структури ВМ визначено на підставі ізотерм адсорбції – десорбції азоту (Micromeritics ASAP 2020). Ізотерми відносяться до типу II з проявом гистерезису типу H4 за класифікацією IUPAC [8]. Загальний об'єм пор (V_t) визначено за кількістю N₂ при відносному тиску $P/P_0 \sim 1,0$. Питому поверхню і об'єми макро- (V_{ma}), мезо- (V_{me}) і мікропор (V_{mi}) обчислено на підставі залежностей V_t і S від ширини пор W , які отримано методом 2D NLDFT [9]. Окремо розраховували об'єм субнанопор (V_{1nm}) з шириною $W \leq 1$ нм, оскільки вони можуть відповідати за специфічні адсорбційні властивості ВМ [10].

З ростом температури до 800°C вихід ВМ знижується до $29 \pm 2\%$ (таблиця) внаслідок термодеструкції і реакцій вугілля з КОН [11]. Утворюються ВМ зі зростаючою питомою поверхнею. Залежності об'єму пор V від їх ширини для різних ВМ відрізняються за формою (рис. 1). У ВМ(400) переважають мезопори з $W \geq 5$ нм, у ВМ(500) найбільш зростає V_{me} при $W=2-5$ нм та помітно утворюються пори з $W=1-2$ нм, у ВМ(600)–ВМ(800) домінують субнанопори – $(V_{\text{1nm}} / V_{\text{mi}}) = 87-98\%$.

Таблиця – Вихід і параметри поруватої структури ВМ

Параметр	Температура ізотермічної витримки, °C							
	400	500	550	600	650	700	750	800
Вихід, %	71	54	52	50	47	41	35	29
S , м ² /г	11.5	154	427	382	690	763	928	1341
S / S_{max} , %	0.85	11.5	31.8	28.5	51.5	56.9	69.2	100
V_t , см ³ /г	0.097	0.173	0.216	0.285	0.392	0.417	0.476	0.579
V_{1nm} , см ³ /г	0	0.025	0.115	0.105	0.195	0.217	0.271	0.383
V_{mi} , см ³ /г	0	0.063	0.144	0.119	0.203	0.222	0.284	0.439
$V_{\text{me}} + V_{\text{ma}}$, см ³ /г	0.097	0.110	0.072	0.166	0.189	0.195	0.192	0.140
V_{1nm} / V_t	0	0.14	0.53	0.37	0.50	0.52	0.57	0.66
V_{mi} / V_t	0	0.36	0.67	0.42	0.52	0.53	0.60	0.76
$(V_{\text{me}} + V_{\text{ma}}) / V_t$	1.00	0.64	0.33	0.58	0.48	0.47	0.40	0.24

З ростом t розвиваються пори з $W \leq 5$ нм і їх розподіл має три максимуми dV_i/dW , які відповідають субнанопорам (dV_1), мікропорам з $W=1-2$ нм (dV_2) та мезопорам з $W=3-5$ нм (dV_3) (рис. 2). Значення dV_1 зростають приблизно експоненційно (рис. 3) а dV_2 змінюється складно і проявляє максимуми при 500°C і 800°C . Значення параметра dV_3 є приблизно на порядок нижчі за величини dV_1 , повторюють залежність $dV_1 - t$ в інтервалі $400-700^\circ\text{C}$, але при подальшому підвищенні температури ізотермічної витримки проявляють тенденцію знижуватись (рис. 3). Температурна залежність $\ln(dV_1) - T^{-1}$ в інтервалі $t_{\text{ТУ}}=500-800^\circ\text{C}$ лінеаризується: $\ln(dV_1)=4.529-4834/T$ ($R^2=0.941$). Це дозволяє розрахувати параметр $E(V_1)$, який характеризує вплив температури на збільшення об'єму субнанопор з $W \leq 1$ нм, що реєструється розподілом пор за розмірами (рис. 3). Він має розмірність «класичної» енергії активації та становить $E(V_1)=40$ кДж/моль, де моль, ймовірно, є кількість поверхневих атомів, які необхідно видалити для формування одиниці об'єму субнанопор. Величина $E(V_1)$ характеризує вплив температури на приріст об'єму субнанопор зі збільшенням їх ширини. Можна також припустити, що параметр $E(V_1)$ буде істотно залежати від реакційної здатності вихідного вугілля. Слід підкреслити, що експериментальні значення dV_1 є наслідком термоініційованих реакцій органічної речовини вугілля з KOH , які перебігають в умовах лужної активації. Початкова поруватість BM формується субнанопорами з $W \leq 1$ нм, наступна трансформація яких (збільшення ширини пор W за рахунок видалення поверхневих C та O -атомів, утворення каналів між порами, злиття) формують поруvalu структуру в цілому.

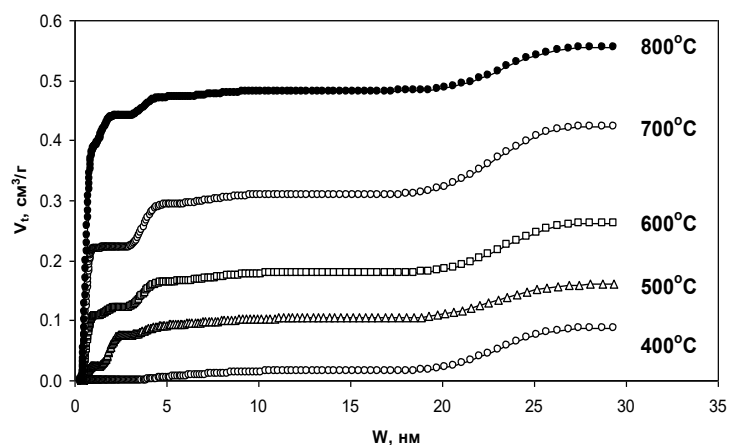


Рис.1 Залежності загального об'єму пор від їх ширини для буровугільних BM , отриманих при різних температурах ізотермічної витримки

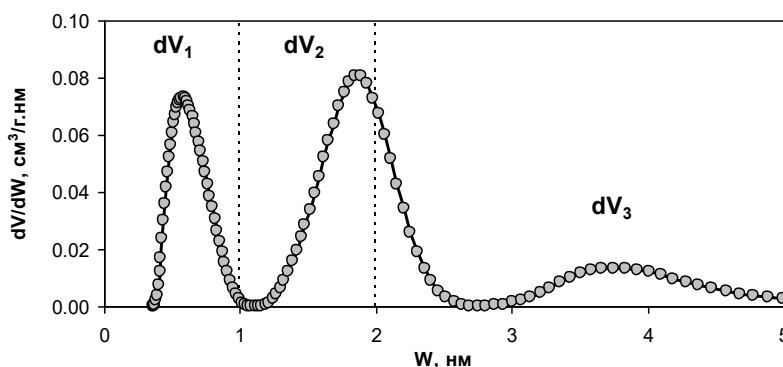


Рис.2 Розподіл пор за розмірами зразка $\text{BM}(500)$

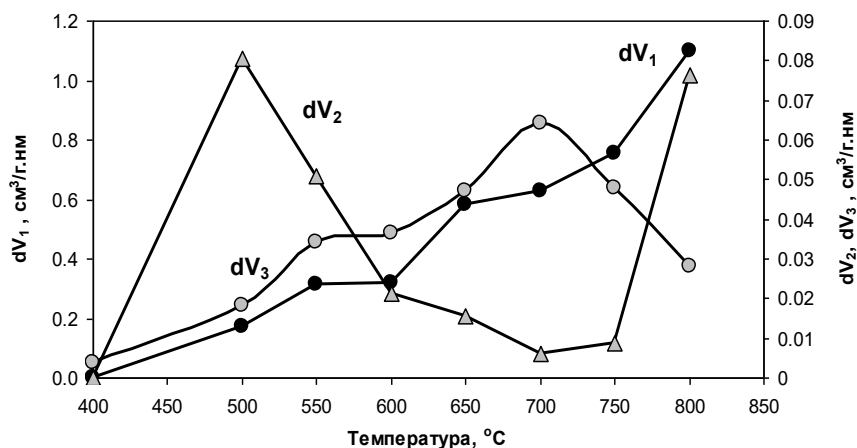


Рис. 3 – Параметри dV_1 , dV_2 та dV_3 зразків ВМ, отриманих при різних температурах ізотермічної витримки (точки з'єднано лініями для наочності)

Підвищення температури сприяє, в першу чергу, утворенню субнанопор, що лімітується дифузією KOH (або K як продукту відновлення іонів K^+ [11]) в тривимірний каркас ВМ, який формується. Запропонована інтерпретація є, безумовно, дискусійною, але викладений підхід можна вважати корисним для поглиблення уявлень про формування нанопоруватої структури вуглецевих продуктів, які утворюються при лужній активації.

1. Novel Carbon Adsorbents / Ed. J.M.D.Tascon. Amsterdam: Elsevier, 2012. – 686 p.
2. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel – 2002. – V.81, Is.13. – P.1717-1722.
3. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal // Carbon. – 2010. – V. 48, Is. 15. – P. 4556–4558.
4. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors // Fuel Process. Technology. – 2015. – Vol. 138. – P. 734–742.
5. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodríguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas // Chem. Rev. – 2017. – V.117, Is.3. – P.1796–1825.
6. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. Tayler&Francis Group: Boca Raton, 2005. 472 p.
7. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Чернышова М.И. Термолиз бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // ХТТ. – 2017. – №3. – С. 16–24.
8. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems // Pure & Appl. Chem. – 1985. – Vol.57, № 4. – P. 603-619.
9. Jagiello J. Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. – 2013. – V. 55. – P. 70-80.
10. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // Science. – 2006. – V. 313, No 5794. – P. 1760–1763.
11. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов // ХТТ. – 2014. – №4. – С.40-48.

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВУГЛЕЦЕВИХ ГРАФЕНОПОДІБНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ НА СТІЙКІСТЬ ТА МІЦНІСТЬ КАПРОНВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Терець М.І., Дем'яненко Є.М., Куць В.С., Семенцов Ю.І., Картель М.Т.
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
teretsmariya@gmail.com

На сьогоднішній день одним з перспективних напрямів розвитку сучасної науки є нанотехнологія [1]. Актуальним є одержання полімерних наноккомпозитів [2], створення яких базується на фундаментальних дослідженнях фізико-хімічних процесів формування матеріалів та їх будови на атомарному рівні, що забезпечує можливість одержання наноккомпозитів з заданими функціональними властивостями. В ряді робіт показано ефективність використання сполук різної хімічної природи, що мають наномірні розміри, як модифікаторів полімерних матриць [2–4].

Як наповнювач, часто використовують вуглецеві матеріали, зокрема, терморозширений графіт та вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Останні являють собою циліндри, утворені при згортанні сітчастих площин графіту [4], які вважаються ідеальним армуючим матеріалом для полімерів [5]. Цікавим є те, що додавання 1–5 % нанотрубок по масі до термопластичних полімерів підвищує модуль еластичності та міцності матеріалу на 36–42% [6]. Крім того, включення вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в матрицю капрону в невеликих кількостях (до 5 мас. %) призводить до немонотонної зміни ступеня кристалічності матриці, що впливає на електрофізичні і термодинамічні властивості одержаних наноккомпозитів [7].

Відомо [8], що для термопластичних полімерів (до яких відноситься капрон), міжмолекулярна енергія зв'язування між їх структурними одиницями корелює з температурою плавлення відповідного полімеру. Тому, для встановлення впливу додавання вуглецевих матеріалів на стійкість та міцність одержаних капронвмісних наноккомпозитів, нами методами квантової хімії розраховувалась енергія взаємодії (ΔE) між сусідніми фрагментами капрону (рис. 1) та порівнювали її з розрахованими аналогічними величинами ΔE для міжмолекулярних комплексів фрагментів капрону з графеноподібними наноккластерами (рис. 2). З метою врахування розмірного ефекту на досліджувані параметри використовувались графеноподібні кластери вуглецевих поліароматичних молекул різного брутто-складу: $C_{96}H_{24}$ і $C_{110}H_{26}$. Також оцінювались довжини водневих зв'язків між сусідніми фрагментами капрону для всіх розглянутих випадків (див. табл. 1).

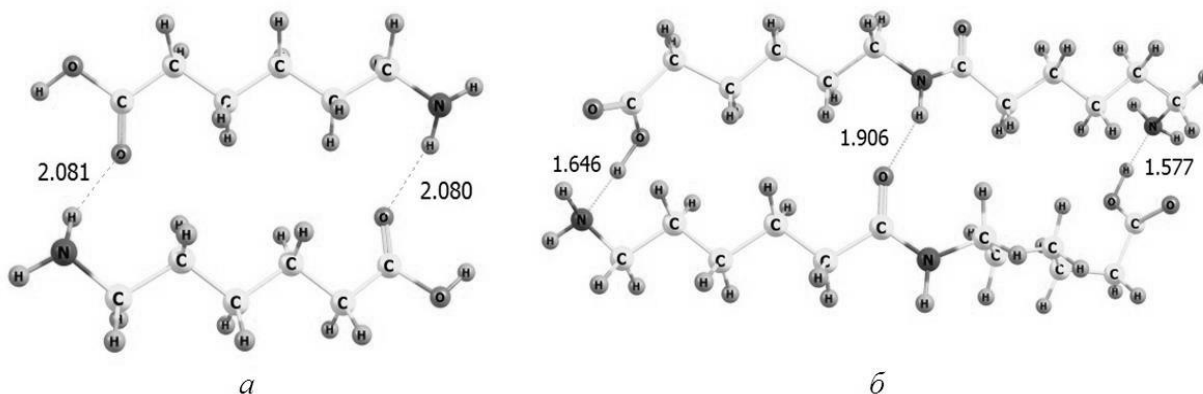


Рис. 1. Найбільш ймовірні міжмолекулярні комплекси, утворені з двох мономерів (а) та двох димерів капрону (б) (тут і далі довжини водневих зв'язків в Å)

Розрахунки проводились за допомогою програми GAMESS (US) [9] в межах теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [10, 11] і базисного набору 6-31G(d,p). Для врахування дисперсійних ефектів зв'язування, які виникають при утворенні не ковалентних міжмолекулярних комплексів, в розрахунках енергії міжмолекулярної взаємодії враховувалась дисперсійна поправка Грімме - D3 [12].

Моделювання проводились на прикладі міжмолекулярних комплексів графеноподібного кластера з фрагментами капрону, що містять одну та дві елементарні ланки (в подальшому вони будуть називатись мономерами і димерами).

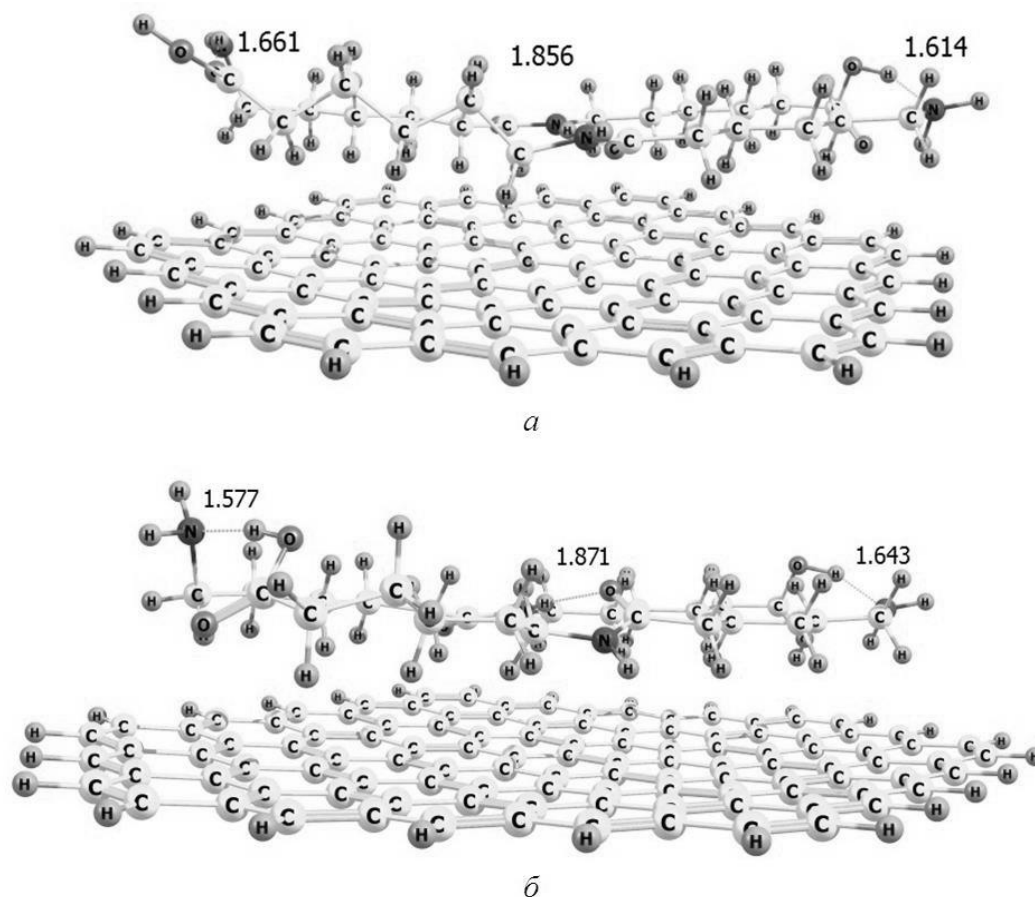


Рис. 2. Найбільш ймовірні адсорбційні комплекси, утворені з двох димерів капрону і графеноподібних площин різного розміру $C_{96}H_{24}$ (а) та $C_{110}H_{26}$ (б)

Порівняння величин енергії міжмолекулярної взаємодії двох мономерів (-86,0 кДж/моль, два водневих зв'язків) і двох димерів (-302,0 кДж/моль, три водневих зв'язки) вказує, що величина енергії взаємодії двох ланок складається з енергії водневих зв'язків та внеску енергії дисперсійних сил взаємодії (рис. 1).

Таблиця 1 Довжини водневих зв'язків між фрагментами капрону та енергія міжмолекулярної взаємодії для відповідних комплексів

Комплекс	l (N-H \cdots O=C), Å	ΔE , кДж/моль
Мономер \cdots мономер	2,08	-86,0
Димер \cdots димер	1,91	-302,0
Димер \cdots димер- $C_{96}H_{24}$	1,86	-325,0
Димер \cdots димер - $C_{110}H_{26}$	1,87	-346,2

Енергія міжмолекулярної взаємодії двох димерів з графеноподібною матрицею ($C_{110}H_{26}$), приблизно на 40 кДж/моль більша (-346,2 кДж/моль) в порівнянні з аналогічною величиною для двох димерів. Менше значення ΔE (-325,0 кДж/моль) для нанокompозиту з $C_{96}H_{24}$ обумовлене недостатнім розміром вибраної моделі графеноподібної матриці.

Аналіз довжин водневого зв'язку між атомом Оксигену карбонільної групи і атомом Гідрогену аміногрупи свідчить (див. табл. 1), що незалежно від довжини ланки полімерного ланцюга капрону (мономер і димер) та розміру графеноподібної матриці ($C_{96}H_{24}$ і $C_{110}H_{26}$) (рис. 2) в нанокompозиті, водневий зв'язок коротший в порівнянні з аналогічною величиною в комплексах без вуглецевої матриці. Це свідчить про більшу міцність даного зв'язку, тобто, наявність вуглецевої матриці збільшує міцність утвореного нанокompозиту, що і пояснює підвищення температури плавлення в порівнянні з вихідним полімером.

Отже, в утвореному нанокompозиті капрон – вуглецева матриця всіх досліджених моделей енергія міжмолекулярної взаємодії в нанокompозиті значно збільшується у порівнянні з аналогічною величиною між двома фрагментами чистого капрону, що свідчить про підвищення термічної стійкості даного нанокompозиту та підтверджується експериментальними даними [6].

1. Sheeparamatti B.G, Sheeparamatti R.B. Nanotechnology: Inspiration from Nature // IETE Technical Review. – 2007. – 24, N 1. – P. 5–8.
2. Okpala C. C. Nanocomposites – An Overview // Int. J. Eng. Res. Dev. – 2013. – 8, N 11 – P. 17–23
3. Zeranska-Chudek K., Lapinska A., Wroblewska A. et al. Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites // SCI REP-UK. – 2018. – 8. – P. 9132–9140.
4. Krychkov Y.A., Krychkov M.V., Vymorkov N.V. et al. Reparation of polymeric nanocomposites by using granulated multilayer carbon nanotubes Composites and nanostructures. - 2014. - 6, N 4. - P. 223-229.
5. О.М., Гаркуша, С.М. Махно, Г.П. Приходько Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель Структурні особливості та властивості полімерних нанокompозитів // ХФТП 2010. –1, № 1. – С. 103–109.
6. Kartel M., Sementsov Yu., Mahno S., Trachevskiy V., Bo Wang Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes // Univers J Mater Sci. – 2016. – 4, N 2. – P. 23 – 31.
7. Лісова О. М., Махно С. М., Гуня Г. М., Семенцов Ю. І., Картель М. Т. Електрофізичні властивості системи поліамід–графенові нанопластины // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – 15, № 2. – С. 289–298.
8. Sun S. F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues, 2 nd ed., Wiley, New York, 2004. 576 p.
9. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – 14, N 11. – P. 1347–1363.
10. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – 98, N 7. – P. 5648–5652.
11. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – 37, N 2. – P. 785–789.
12. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput Chem. – 2011. – 32. – P. 1456–1465.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ КРЕМНЕЗЕМНИХ АДСОРБЕНТІВ З ЕТИЛЕНДІАМІНТРИОЦТОВОКИСЛОТНИМИ (ЕДТА) ГРУПАМИ

Томіна В.В.¹, Столярчук Н.В.¹, Дударко О.А.¹, Мельник І.В.^{1,2}

¹Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України, v.v.tomina@gmail.com

²Інститут Геотехніки Словацької академії наук

Екологічна криза – це одна з глобальних проблем 21-го століття. Розробка ефективних технологій може забезпечити дієві рішення для загальної стратегії мінімізації антропогенного забруднення. Останнім часом способи вилучення металів з різних середовищ потребують вдосконалення. Це питання актуальне для підтримки екосистеми Землі і є одним із завдань, на якому зосереджені наші дослідження. Важкі метали – це хімічні забруднювачі з кумулятивним токсичним впливом, які надходять у атмосферу і гідросферу зі шлаків від переробки руди, спалювання енергоресурсів і відходів переробки важких металів. Після надходження у водне середовище вони взаємодіють з іншими компонентами, утворюючи гідратовані йони, оксигідрати, йонні пари, складні неорганічні та органічні сполуки. Багато важких металів утворюють синергічні суміші, що мають токсичну дію на водні організми. Ці ефекти значно більш шкідливі, ніж дії окремих компонентів. Поведінка важких металів у реальних середовищах є складною і слабо вивченою, а їх накопичення у екосистемі є серйозною проблемою в усьому світі [1].

Матеріали з ЕДТА групами $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ перспективні для використання в сорбційних технологіях. Особливості будови, а саме присутність трьох карбоксильних та двох аміногруп дозволяє ЕДТА утворювати стійкі комплекси метал:ліганд, що забезпечить функціонізованим матеріалам високу здатність до комплексоутворення з йонами важких металів [2-4]. Застосування кремнійвмісних структуротвірних агентів сприяє формуванню матеріалів з розвиненою поруватою структурою.

Синтез зразків проводили модифікованим методом Штобера, використовуючи (триметоксисилілпропіл)етилєндіамінтриацетат (40% водний р-н ТАСАМ) як джерело ЕДТА функціональних груп. Для формування поруватої структури використовували тетраетил ортосилікат (ТЕОС) як структуротвірний агент. Особливість синтезів полягає в тому, що необхідно попередньо розчиняти ТАСАМ у воді, ТЕОС у водно-етанольному середовищі, а аміак додавати наприкінці, вже після змішування всіх компонентів, як і для аміновмісних кремнеземних мікросфер [4]. Таким чином, можна одержати матеріали з високою питомою поверхнею, 445 м²/г (зразок Т/ЕДТА2 в табл. 1). При внесенні ТАСАМ без попереднього розчинення у воді до водно-етанольного розчину ТЕОС, синтезований зразок (Т/ЕДТА1) характеризується дещо нижчими значеннями питомої поверхні та сорбційного об'єму пор (див. табл.1). А приливання аміаку на етапі гідролізу ТАСАМ призводить до одержання матеріалів з низькими значеннями питомої поверхні (Т/ЕДТА3). Для всіх зразків осад відокремлювали центрифугуванням (6 тис. об/хв. протягом 10 хв), двічі промивали водою, один раз етанолом та сушили в сушильній шафі, збільшуючи температуру від 50 до 80°C до постійної маси.

Таблиця 1 Характеристики синтезованих зразків

Назва зразку	Співвідношення силанів ТЕОС / ТАСАМ	S _{БЕТ} , м ² /г	V _c , см ³ /г
Т/ЕДТА1	3/1	260	0.32
Т/ЕДТА2	3/1	445	0.44
Т/ЕДТА3	3/1	18	-

Метод ІЧ спектроскопії використовували для ідентифікації функціональних груп, які вводилися під час синтезу, та для одержання інформації про утворення під час синтезу тривимірного каркасу силоксанових зв'язків. Спектри записували для зразків подрібнених з KBr у співвідношенні 1:20 на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR, а вихідний силан

записували у вигляді тонкої плівки на склі NaCl. ІЧ спектри синтезованих зразків мають широку інтенсивну смугу поглинання в області $1090\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, що свідчить про утворення просторового каркасу силоксанових зв'язків $^{\circ}\text{Si-O-Si}^{\circ}$ (рис.1). В усіх ІЧ спектрах присутня група смуг поглинання в області $2830\text{--}2950\text{ см}^{-1}$, які характерні валентним симетричним та асиметричним коливанням С–Н зв'язків. Широка інтенсивна смуга поглинання $1530\text{--}1705\text{ см}^{-1}$ притаманна як спектру вихідного силану так і спектрам одержаних зразків є накладанням двох смуг, валентних коливань $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C-N})$, які за літературними даними знаходяться при 1700 та 1590 см^{-1} [5]. А також, смуга 1410 см^{-1} відноситься валентних симетричних коливань COO^- . Це підтверджує успішний перебіг реакції співконденсації з утворенням полісилоксанів з етилендіамінтриоцтовокислотними групами.

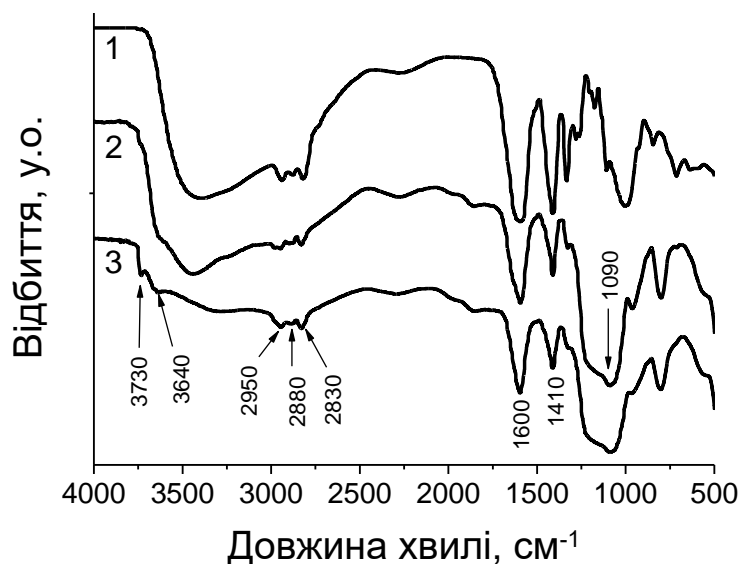


Рис. 1. ІЧ спектри вихідного силану **TAcAM** (1) та синтезованого на основі нього зразка **T/ЕДТА1** записаний при 25°C (2) та 200°C (3).

Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для синтезованих зразків (рис.2) належать до IV типу ізотерм згідно класифікації IUPAC [6] і характеризуються наявністю петлі гістерезису. Зазначимо, що залежно від методики синтезу зразки мають капілярно-конденсаційний гістерезис, що свідчить про наявність мезопор в їх структурі.

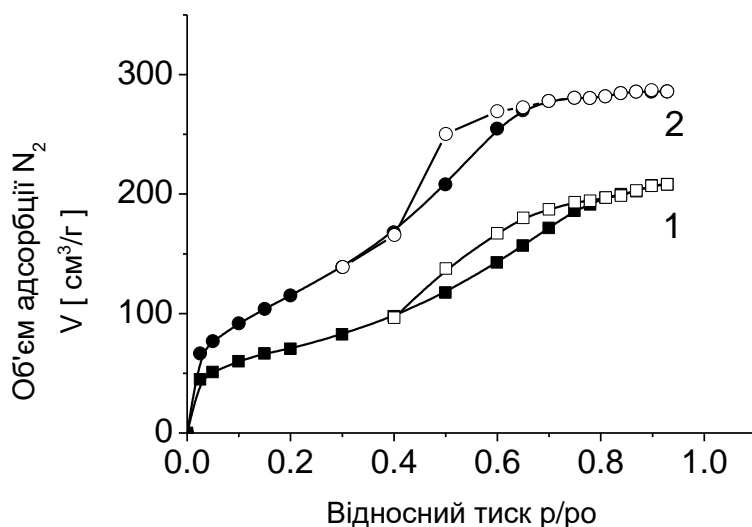


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для зразків **T/ЕДТА1** (1) та **T/ЕДТА2** (2) виміряні на сорбтометрі “Kelvin -1042” (Costech International).

В табл. 2 наведені результати вивчення сорбції йонів Ni(II), Cu(II) та Ag(I) зразком **Т/ЕДТА1** з водних розчинів відповідних нітратних солей двох різних концентрацій.

Таблиця 2. Вивчення сорбції йонів металів на прикладі **Т/ЕДТА1**.

Ni (II)		Cu(II)		Ag(I)	
C ₀ , ммоль/л	A, ммоль/г	C ₀ , ммоль/л	A, ммоль/г	C ₀ , ммоль/л	A, ммоль/г
0,90	0,43	1,00	0,57	1,17	0,03
1,86	0,60	1,59	0,61	2,10	0,00

Наважка сорбенту 10 мг, сорбційний об'єм 10 мл.

C₀ – вихідна концентрація йонів, ммоль/л; A – адсорбція, ммоль/г

Як і очікувалось, зразок **Т/ЕДТА1** не поглинає йони срібла, однак ЕДТА групи гарно взаємодіють з йонами нікелю(II) та міді(II). Згідно з літературними даними [2], взаємодія відбувається за рахунок комплексоутворення. Приблизна структура комплексу наведена на рис.3.

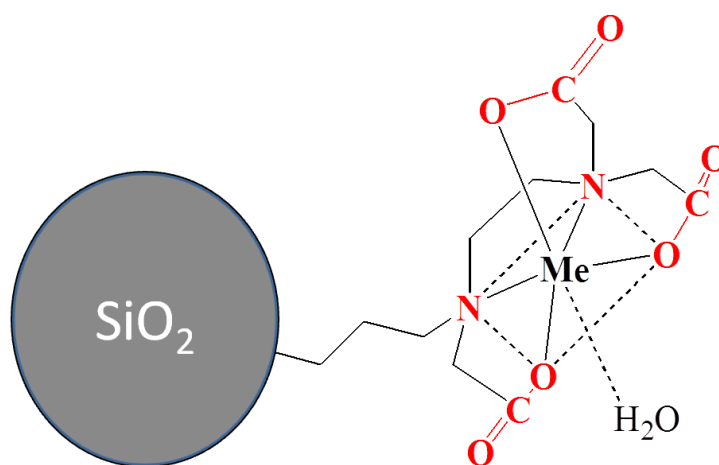


Рис. 3. Будова поверхневого комплексу ЕДТА груп з йонами металів (Me).

Автори виражають вдячність за фінансову підтримку дослідження спільному Українсько-Індійському науково-дослідному проекту “Створення нових органо-неорганічних гібридних матеріалів як сорбентів для очищення стічних вод від іонів важких металів” 2019-2021.

1. Singh R., Gautam N., Mishra A., Gupta R. Heavy metals and living systems: An overview // Indian J. Pharmacol. – 2011. – 43. – P. 246–53.
2. Xu M., Zhang Y., Zhang Z., Shen Y., Zhao M., Pan G. Study on the adsorption of Ca²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by magnetic Fe₃O₄ yeast treated with EDTA dianhydride // Chemical Engineering Journal. – 2011. – 168. – P. 737–745.
3. Bakulina D.S., Zub Yu.L. Synthesis of silicas with carboxyl functionality using template method // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – 1, № 3. – С. 258–262.
4. Tomina V.V., Melnyk I.V., Zub Yu.L., Kareiva A., Vaclavikova M., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Tailoring bifunctional hybrid organic-inorganic nanoadsorbents by the choice of functional layer composition probed by adsorption of Cu²⁺ ions // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2017. – 8. – P. 334–347.
5. Lin-Vien D., Colthup N., Fateley W., Grasselli J. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. – London: Academic Press, 1991. – 503p.
6. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl Chem. – 1985. – 57, № 4. – P. 603–619.

СИНТЕЗ СКЛАДНОГО МЕТАЛОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ РОСТУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ПІРОГЕННИМ МЕТОДОМ

Чернюк О.А., Журавський С.В., Семенцов Ю.І., Карпель М.Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, garbear@ukr.net

Синтез вуглецевих нанотрубок (ВНТ), як правило, проводять із застосуванням каталізаторів. Саме каталізатор визначає, яку вуглецеву структуру буде одержано: нанотрубки, нановолокна, аморфний вуглець чи інші форми. Нещодавно були знайдені ефективні каталізатори, що дозволяють одержувати в цих процесах новітні наноструктурні форми вуглецю – нанотрубки та нановолокна [1-5]. Одним із перспективних методів синтезу каталізаторів є пірогенний (метод високотемпературного гідролізу), за допомогою якого можна створити комплексний металоксидний каталізатор виробництва ВНТ. Одержання технологічної схеми такого синтезу залишається актуальною задачею.

Нами було застосовано пірогенний метод із використанням вуглеводневого або газоподібного пальника. Відомо, що в пальнику з пропан-бутаново-повітряною сумішшю у випадку гідролізу солей металів, оксиди набувають домішки вуглецю (рис.2). Для нанорозмірних оксидів кремнію або їхніх комплексів з оксидами титану та алюмінію, вуглець є неприпустимою домішкою, яка змінює хімію поверхні цих матеріалів. Проте домішки вуглецю на поверхні каталітичної системи синтезу ВНТ навпаки, можуть створювати додаткові переваги, механізм дії якої на сьогодні не ясний.

Характер спалювання вуглеводневих палив дозволяє контролювати температуру продуктів згоряння в широких межах і дає можливість оптимально організувати процес термічного розщеплення і випаровування. Оцінено, що на переробку 1 л розчину суміші солей знадобиться 1 л пропан-бутану.

В табл. 1 наведено величини питомої поверхні каталізаторів одержаних аерозольним та пірогенним методами. Питома площа поверхні каталізатора, отриманого пірогенним методом, більше, ніж поверхня каталізатора, отриманого аерозольним процесом приблизно на 50%, що дозволяє отримати ВНТ із більшим виходом.

Таблиця 1. Питома поверхня, визначена методом теплової десорбції аргону

Зразок	Каталізатор AlFeMo	ВНТ неочищені	ВНТ очищені
Питома поверхня, м ² /г	42 (аерозольний)	320	295
	67 (пірогенний, пропан-бутановий пальник)	360	358

За допомогою дериватограми багатошарових ВНТ, одержаних на пірогенному каталізаторі (рис. 1), було з'ясовано, що залежність втрати маси від температури має монотонний характер без зламів, що показує однорідний характер ВНТ та відсутність аморфної вуглецевої фази. Дослідження вуглецевих нанотрубок, отриманих пірогенним методом, за допомогою електронної мікроскопії (рис.3) також показало, що вони мають високу якість і майже не містять аморфного вуглецю.

Як видно з рис. 3, ВНТ, синтезовані на каталізаторах, які одержувались пірогенним і аерозольним способами, суттєво не відрізняються.

Таким чином, можна стверджувати, що розроблений метод пірогенного синтезу каталізатора росту ВНТ дозволяє виробляти високодисперсний каталізатор для отримання високоякісних нанотрубок з високими виходами.

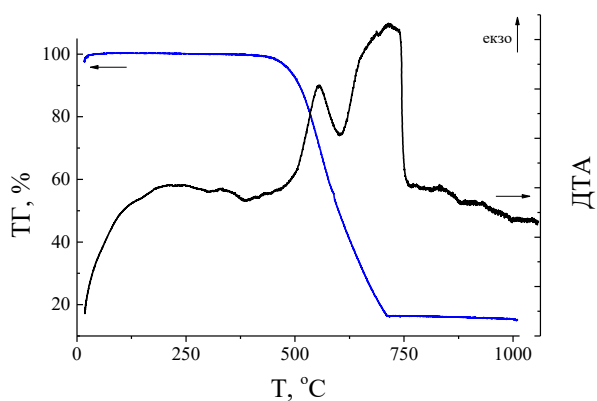


Рис. 1. Дериватограма багатостілеватих ВНТ, одержаних на пірогенному каталізаторі

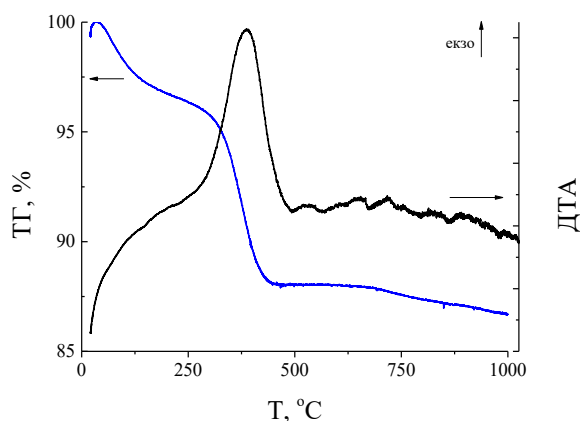
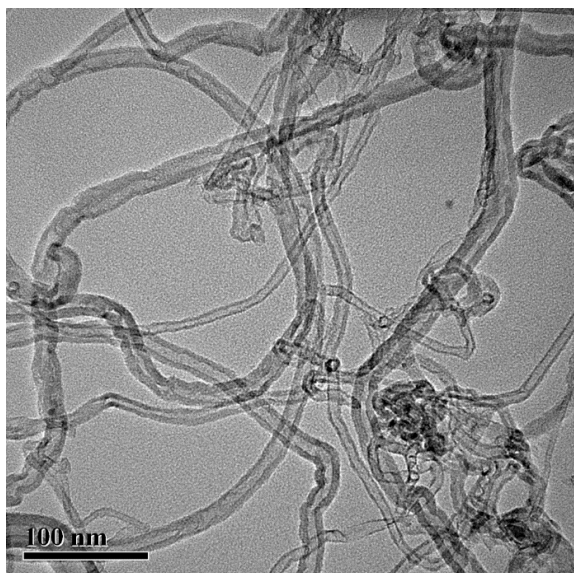
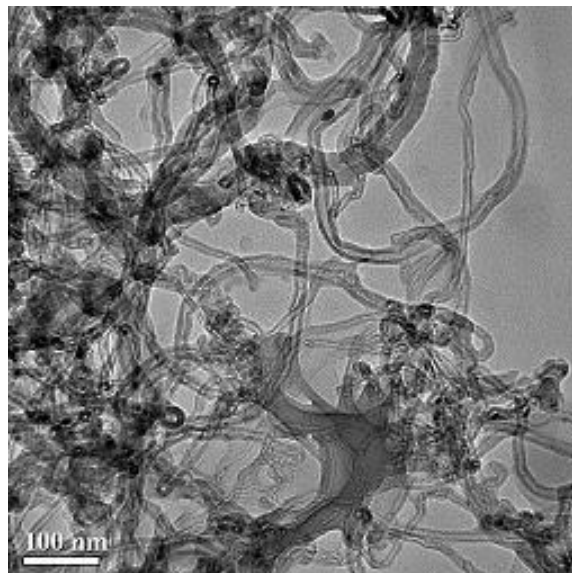


Рис. 2. Дериватограма складного оксидного каталізатору, одержаного в установці з пропан-бутановим пальником



а



б

Рис. 3. Електронні мікрофотографії багатостілеватих ВНТ, одержаних на пірогенному (а) та аерозольному (б) каталізаторах.

1. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаждённых металлоксидных катализаторах // Журн. Приклад. Хим. – 2005. – 78, № 6. – С. 938 – 944.
2. Z. Zhou, L. Ci, X. Chen et al. Controllable growth of double wall carbon nanotubes in a floating catalytic system // Carbon. – 2003. – 41, N. 2. – P. 337 – 342.
3. Tarafdar A., Panda A.B., Pramanik P. Synthesis of ZrO₂-SiO₂ mesocomposite with high ZrO₂ content via a novel sol-gel method // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – 84. – P. 223 – 228.
4. Fajula F., Galarneau A., Di Renzo F. Advanced porous materials: New developments and emerging trends // Microporous and Mesoporous Materials – 2005. – 82. – P. 227 – 239.
5. Soneda Y., Duclaux L., Beguin F. Synthesis of high quality multi-walled carbon nanotubes from the decomposition of acetylene on iron-group metal catalysts supported on MgO // Carbon. – 2002. – 40. – P. 965 – 969.

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

THE INTERACTION OF BENZENE CARBOXYLIC ACIDS WITH β -CYCLODEXTRIN IN AQUEOUS SOLUTIONS AND ON SILICA SURFACE

Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu., Grebenyuk A.G.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

mila.belyakova@gmail.com

It is known that the solubility of many drugs and biologically active compounds, their bioavailability, as well as resistance to hydrolysis, thermal and oxidative degradation increase in the presence of cyclodextrins as a result of the formation of inclusion complexes of the "host – guest" type. However, the release of these compounds is accompanied by the formation of other, more stable complexes. Therefore the process of cyclodextrins elimination from the body slows down. Accumulation of cyclodextrins markedly affects the metabolism in general. This problem can be solved by cyclodextrins fixing on the surface of solid matrices used in medicine as sorbents. Highly dispersed silica, for example, is used in medical practice as a drugs filler, as well as enterosorbent of proteins, endo- and exotoxins, pathogens, and viruses. Silica with grafted cyclodextrins can be successful for preparation of drug compounds nanocapsules. Using fine silica as a carrier of such supramolecular structures should help to increase the stability of medicinal compounds to hydrolysis and oxidation, improving their bioavailability, decreasing the concentration of drugs without reducing the therapeutic effect. It is possible that these composite nanomaterials will have additional useful properties due to nanosized form of medicinal compounds. However, the chemical immobilization of cyclodextrins on the surface of highly dispersed silica and preparation of inclusion complexes of grafted cyclodextrins with drug compounds are poorly understood.

The interaction of benzene carboxylic acids (BCA) with β -cyclodextrin (β -CD) in aqueous solutions and on the surface of highly dispersed silica chemically modified with β -CD has been studied. Benzoic (BA) and salicylic (SA) acids are widely used to treat inflammatory processes of diverse etiology, heart and skin diseases.

For aqueous solutions with concentrations of BCA from 0.1 to 1.0 mmol there are two bands of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of substituted benzene which are shifted to shorter wavelengths in comparison with their positions in the UV spectra of BA and SA in *n*-hexane (Table 1). This is a consequence of BCA involvement into the formation of hydrogen bonds in a polar solvent.

Table 1. UV absorption spectra of benzene carboxylic acids

Studied system	$\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of benzene			
	λ_1 , nm	ϵ^{λ_1} , L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_2 , nm	ϵ^{λ_2} , L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
BA – water	224	9332	273	933
β -CD – BA – water	229	10470	275	955
BA – <i>n</i> -hexane	232	15849	275	1514
SA – water	233	6607	298	3311
β -CD – SA – water	235	6607	302	3388
SA – <i>n</i> -hexane	238	7586	307	3981
" β -CD – BA" complex on the silica surface	234	–	276	–
" β -CD – SA" complex on the silica surface	238	–	308	–

β -CD adding to aqueous solutions of BCA leads to long-wavelength shift of both benzene absorption bands. It is due to the appearance of hydrophobic environment for BCA molecules. A similar pattern is observed for solutions of BCA in *n*-hexane (Table 1). Only the inner cavity of β -CD molecule may be a hydrophobic environment as its outer surface is hydrophilic. The experimental data obtained by method of equimolar series fit the straight line in coordinates of the Benesi-Hildebrand equation for 1:1 complexes.

Taking into account the sizes of β -CD and BCA molecules, penetration of BA and SA into the inner cavity of β -CD may occurs. For BCA the axial "host – guest" complexes of two types can be formed.

Carboxyl group of BCA is located either in the plane of the small diameter or in the plane of the large diameter of toroidal β -CD molecule. However, the complex, in which the carboxyl group of BCA is located in the plane of the wide edge of β -CD molecule, is the most probable and stable. At the same time, in this case the formation of hydrogen bonds with secondary alcohol groups of the wide edge of β -CD is unlikely. The spatial structures of probable “ β -CD – BCA” inclusion complexes are shown in Figure 1.

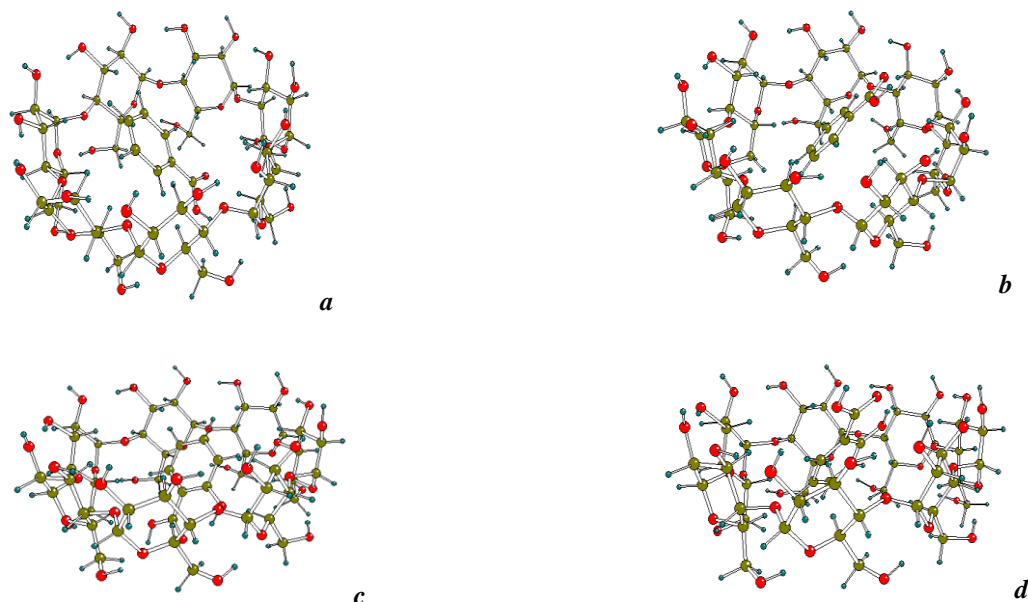


Figure 1. The spatial structures of inclusion complexes of β -cyclodextrin with benzoic (a, b) and salicylic (c, d) acids: the tail-forward (a, c) and head-forward (b, d) complexes

Interaction energy of benzene carboxylic acids with β -cyclodextrin is relatively small (Table 2). Energy characteristics of the tail-forward and head-forward inclusion complexes have similar values for both BA and SA. This proves equal probability of the “ β -CD – BCA” inclusion complexes formation in a solution, both by BCA molecules joining into the β -cyclodextrin cavity through narrow and wide edges of β -CD molecules.

Table 2. The calculated energy characteristics of β -cyclodextrin, benzene carboxylic acids, and their 1:1 inclusion complexes

Molecule / complex	The heat of formation, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	The energy of complex formation from molecules, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	The energy of frontier orbitals, eV		Energy gap, eV
			LUMO*	HOMO**	
β -CD	–6037		1.44	–11.00	12.44
BA	–277		–0.53	–10.13	9.60
SA	–478		–0.65	–9.40	8.75
“ β -CD – BA” tail-forward complex	–6360	–46	–0.89	–10.41	9.52
“ β -CD – BA” head-forward complex	–6348	–33	–0.87	–10.46	9.59
“ β -CD – SA” tail-forward complex	–6539	–23	–1.06	–9.81	8.75
“ β -CD – SA” head-forward complex	–6548	–32	–1.00	–9.74	8.74

* lowest unoccupied molecular orbital

** highest occupied molecular orbital

For β -cyclodextrin, chemically anchored on the silica surface (Figure 2), only tail-forward complexes are formed, since BCA molecules joining into the inner cavity of β -CD through the narrow edge is impossible because of steric reasons.

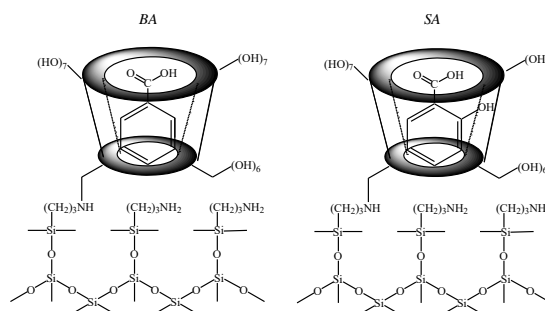


Figure 2. The surface tail-forward inclusion complexes of grafted β -cyclodextrin with benzene carboxylic acids

The thermodynamic parameters of “ β -CD – BCA” inclusion complex formation were calculated from experimental data (Table 3): changes in the Gibbs free energy ΔG at different temperatures – from the equation of van't Hoff $\Delta G = -RT \ln K_s$; enthalpy change ΔH and entropy change ΔS –graphically using the equation $R \ln K_s = -\Delta H / T + \Delta S$. Calculated thermodynamic parameters have a negative sign indicating, firstly, that complexation in studied temperature range is a spontaneous reaction, secondly, that the formation of new nanoscale structures is an exothermic process and, thirdly, that it is associated with freedom restriction of the vibrational and rotational motions of molecule of “guest” at its penetration into the inner cavity of β -cyclodextrin. Virtually the same values of the thermodynamic parameters for both inclusion complexes indicate that their formation occurs through the same intermolecular interactions. These interactions are non-specific ones between the internal hydrophobic cavity of β -cyclodextrin and aromatic ring of benzene carboxylic acids. Functional groups of BCA do not affect the strength of formed complexes.

Table 3. Thermodynamic parameters for complex formation between β -cyclodextrin and benzene carboxylic acids

Temperature, K	K _s , L mol ⁻¹	ΔG, kJ mol ⁻¹	ΔH, kJ mol ⁻¹	ΔS, J mol ⁻¹ K ⁻¹
“β-CD – BA” complex				
291	124±6	–(11.66±0.58)	–(23±1)	–(39±2)
293	120±6	–(11.66±0.58)		
295	114±6	–(11.62±0.58)		
298	108±5	–(11.60±0.58)		
300	104±5	–(11.58±0.58)		
“β-CD – SA” complex				
291	124±6	–(11.66±0.58)	–(23±1)	–(39±2)
293	119±6	–(11.64±0.58)		
295	111±6	–(11.55±0.58)		
298	105±5	–(11.53±0.58)		
300	98±5	–(11.44±0.57)		

With the help of UV spectroscopy, as well as due to quantum-chemical calculations the interaction of benzoic and salicylic acids with β -cyclodextrin in aqueous solutions and on the surface of chemically modified fine silica has been studied. The identity of complexes between β -cyclodextrin and benzene carboxylic acids formed in a solution and on the silica surface has been proved. Stability constants and standard thermodynamic parameters of complexation have been calculated. It has been proved that products of β -cyclodextrin interaction with benzene carboxylic acids are the inclusion complexes of the “host – guest” type with molecular ratio of 1:1. Results of quantum-chemical calculations indicate equal probability of the tail-forward and head-forward inclusion complexes formation.

SUPRAMOLECULAR ASSOCIATES OF QUINALDINE BLUE IN SOLUTIONS

Shapovalov S. A.

V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine, serghey.a.shapovalov@karazin.ua

It is known [1, 2] that the polymethine dyes play a special role among the cyanines. Interest in them is due to the purposeful selection of compounds with the necessary protolytic and spectral luminescence characteristics in solutions, colloidal systems, and oligomeric media. Great attention is given to quinaldine blue (QB). The systematic name of the single-charged QB cation is 1-ethyl-2-[3-(1-ethyl-1H-quinolin-2-ylidene)propenyl]quinolinium.

Primarily QB was tested as a standard of the black-and-white photographic material. The most part of further investigation is related to the study of the properties of QB in liquid media of various nature. From this point of view, the behavior of QB was studied in alcohols, including those containing surfactants. The dye is prone to manifest aggregation both in solutions and at interfaces (for example, in colloidal silica particles), which is characteristic of the cyanine dyes.

Interactions of QB with polymers and biopolymers produce thin films, whereas QB gains optical activity when binding with DNA. In this case, Coulomb forces are the main reason for binding between the cation and the negatively charged phosphate groups of the polymeric acid. The supramolecular associates of dyes in aqueous systems are of special interest, because water serves as a medium in which the interacting protolytic and aggregative forms exhibit unique spectral luminescence properties. We have found a possibility of interaction of the QB cation (Ct^+) and its structural analogs with a series of organic anions forming ionic associates of different stoichiometric composition in aqueous solutions [3–6].

The state and light absorption of QB in an aqueous solution depends substantially on the intrinsic concentration. At concentrations of $(4 - 8) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, the dye exists in the nearly monomeric form, which is characterized by the absorption band $\nu_{\text{max}} = 16670 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, the so-called α -band). According to our data, the subsequent slight increase in the QB concentration to causes an appreciable deviation of the absorbance from the Bouguer—Lambert—Beer law.

At higher concentrations ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), the α -band undergoes the hypsochromic shift, but the absorption of the band with $\nu_{\text{max}} = 18180 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$, β -band) is simultaneously enhanced, indicating an increase in the fraction of the dimerized species in the system. At concentrations about $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ and higher, the intensity of the band with $\nu_{\text{max}} = 19610 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, γ -band), which is typical of the aggregated forms of QB, *viz* H-aggregates, increases in the absorption spectrum. An analysis of the intensities suggests that the maxima in the absorption bands correspond to the transitions from the lowest vibrational level of the ground state to different vibrational levels of the excited state of the molecule ($S_0 \rightarrow S_1$ for the α -band). According to the available data, the absorption bands of the QB are split. The developed vibrational structure of the absorption spectrum is more pronounced at low temperatures (the temperature decrease and an increase in the viscosity of the medium also enhance the luminescence of solutions of QB and other polymethines).

Since dye aggregation is principally significant for the consideration of heteroassociation processes, we focused our more detailed attention on the regularities of the absorption of the QB monomer and its dimerization.

According to our data obtained by the deconvolution of the experimentally measured spectra (the normalized spectrum is the result of averaging of four spectra measured in the concentration interval from $5 \cdot 10^{-7}$ to $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; the deconvolution model is an equally flat Gaussian; the search for the positions of the maxima hereinafter was carried out using the second derivative shown on Fig. 1 as an example), the spectrum of the monomeric form of QB consists of four overlapped bands **I_m** – **IV_m** (Fig. 2).

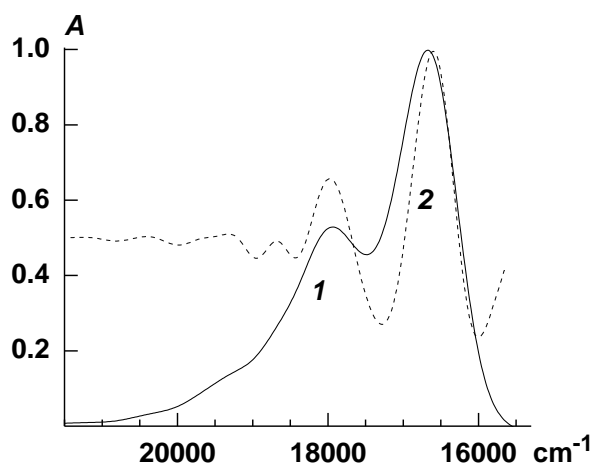


Fig. 1. Normalized spectrum of the QB monomer (1) and its second derivative (2).

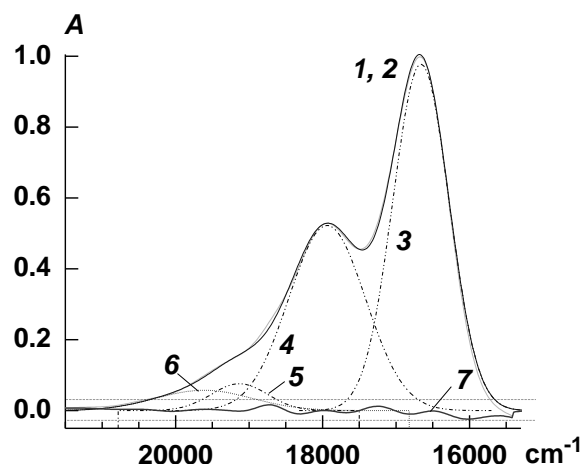


Fig. 2. Normalized spectrum of the QB monomer (1), algebraic sum (2) of the bands I_m (3), II_m (4), III_m (5), and IV_m (6), and algebraic difference of spectra 1 and 2 (7).

Their intensities at the absorption maxima are $I_m : II_m : III_m : IV_m = 1 : 0.53 : 0.078 : 0.058$ (see Table 1).

Table 1. Characteristics of the absorption bands (I is intensity, $\Delta\nu$ is half-width, S is surface area) of the normalized spectrum of the QB monomer (Ct^+)

Characteristics	Bands			
	I_m	II_m	III_m	IV_m
ν_{max}, cm^{-1}	16661	17939	19132	19614
λ_{max}, nm	600.2	557.4	522.3	509.7
$I, a.u.$	0.977	0.522	0.076	0.057
$\Delta\nu_{max}, cm^{-1}$	892	1205	916	1543
S, cm^{-1}	925.0	669.3	73.8	94.1

Note. Overall band (see Fig. 2, curve 2), ν_{max}, cm^{-1} : 17920 (558.0 nm), 16680 (599.5 nm); surface area $1762.2 cm^{-1}$.

The overall and experimental bands (see Fig. 2, curves 1 and 2) almost coincide, which is indicated by the narrow interval of the differential curve of absorbances (curve 7): from -0.018 to +0.012 units. The latter fact indicates that just the four bands were validly distinguished in the spectrum of the QB monomer. It is noteworthy that the closely arranged bands III_m and IV_m have similar intensity and form an almost single band at the QB concentrations higher than $2 \cdot 10^{-6} mol \cdot l^{-1}$. Note that the spectral changes reflecting the QB association are rather pronounced. They can be accompanied by both the general decrease in the absorption intensity and its redistribution between these bands. This makes it possible to relate the observed spectral changes to a certain type of formed particles. This fact in combination with the high ϵ_{max} values, above-presented protolytic properties, and appropriate solubility in water and in many organic solvents cause the unique properties of QB and its suitability for studying heteroassociation processes with anionic forms of many dyes.

The self-association of QB can be presented by the scheme: $Ct^+ \rightarrow Ct_2^{2+} \rightarrow Ct_n^{n+}$. These processes in water are favored by the high dielectric constant and also by pronounced hydrophobic interactions, which are mostly manifested for the planar structures, including cyanines. The light absorption of the solution increases in the whole spectral range with an increase in the QB concentration. However, the more detailed consideration of the changes (the dependence in the coordinates $A \cdot c^{-1} \cdot l^{-1}$ vs. ν) suggests the redistribution of the absorption band intensities: the intensity

of the longest-wavelength band decreases and that of the adjacent band increases. This run of the curves agrees with the spectral manifestations of the transformation of the QB monomer into the dimer, when the intensity of the α -band decreases and that of the β -band increases. We calculated the spectrum of the QB dimer. The deconvolution of the spectrum indicates the existence of three absorption bands, whose characteristics are listed in Table 2.

Table 2. Characteristics of the absorption bands of the normalized spectrum of the dimer (Ct_2^{2+})

Characteristics	Bands		
	I_d	II_d	III_d
$\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$	16840	18300	19120
$\lambda_{\max}, \text{nm}$	593.8	546.5	523.0
$I, \text{a. u.}$	0.156	0.798	0.446
$\Delta\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$	1340	950	1444
S, cm^{-1}	223.5	800.1	688.4

Note. Overall band, $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$: 18380 (544.1 nm), 16840 (593.8 nm); surface area 1712.0 cm^{-1} .

The obtained data suggest that the α -band intensity for the dimer (**I_d**) is substantially lower than that for the monomer (**I_m**), and the run of spectral changes (see Fig. 5.11) is due to an increase in the intensity of band **II_d** and a decrease in the intensity of band **I_d**. An analysis of the spectra of the monomer and dimer provides an implicit conclusion: the bands belonging not only to the dimer but also to the H-aggregates (γ -band) are already significant even for the QB monomer. This is indicated by the almost coincided maxima of absorption bands **III_m**, **III_d**, and **IV_m** with the earlier presented spectra of the H-aggregates.

We determined that the $\log\beta_{20}$ value is equal to 4.79 ± 0.06 . Our calculations and data of other researchers suggest that QB supramolecular associates in water is stronger than that for rhodamine B and many other cationic dyes [1, 4], such as rhodamine 6G ($\log\beta_{20} = 3.35 \pm 0.01$), methyl violet ($\log\beta_{20} = 2.66 \pm 0.01$), safranin T ($\log\beta_{20} = 2.41 \pm 0.01$), and methylene blue ($\log\beta_{20} = 3.70 \pm 0.01$). In the series of structural analogs, QB is inferior in affinity to dimerization only to some thiacyanocyanine dyes (for example, the dimerization constant of 3,3'-diethylthiatriacyanocyanine *p*-toluenesulfonate reaches $2.4 \cdot 10^5$).

1. Shapovalov S.A. The Association Processes of Protolytic Forms of Dyes in Solutions. Dissimilar Association : [monograph]. – Kharkiv, 2014. – 250 p. – ISBN 978-966-2445-78-7.

2. Shapovalov S.A. Processes of Self-Association of Dyes in Solutions : [monograph]. – Riga : Academic Publishing of European Union, OmniScriptum Publishing group, 2018. – 122 p. – ISBN 978-613-9-82294-2.

3. Shapovalov S.A. Cation-anionic Association of Organic Dyes in Aqueous Solutions: Structure and Properties of Associates // Modern Org. Chem. Res. – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. 195 – 203.

4. Shapovalov S.A. Association of Quinaldine Red Cation in an Aqueous Solution: the Interaction with Anionic Dyes // AASCIT J. Nanosci. – 2017. – Vol. 3, № 6. – P. 35 – 40.

5. Shapovalov S.A., Svishchova Y.A. Heteroassociates of Pinacyanol Cation in Aqueous Solutions: Formation and their Interaction with Organic Multiply Charged Anions // French-Ukrainian J. Chem. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 21 – 30.

6. Shapovalov S., Ponomariov V. Interaction of Dyes with Cationic Surfactants in Solutions: Determination of Critical Micelle Concentration // Internat. Lett. Chem., Phys. and Astronomy. – 2019. – Vol. 81. – P. 27–34.

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ FORMING AT HgSe FILMS SYNTHESIS FROM POTASSIUM IODIDE WATER SOLUTION

Sozanskyi M.A., Stadnik V.E., Guminilovych R.R., Shapoval P.Yo., Yatchyshyn Yo.Yo.

Lviv Polytechnic National University, martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

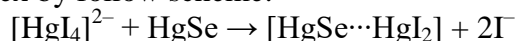
The mercury selenide (HgSe) films was synthesized on glass substrates by chemical bath deposition method with the use of aqueous solutions of mercury(II) nitrate ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), sodium selenosulfate (Na_2SeSO_3) and potassium iodide (KI) as complexing agent. The synthesis duration was 48 hours at room temperature. A sodium selenosulfate solution was prepared by adding powdered selenium to an aqueous solution of sodium sulfite (Na_2SO_3) and refluxing for 3 hours.

The phase composition of the synthesized samples was carried out by X-ray diffraction analysis (DRON-3.0 diffractometer, CuK_α -radiation). It was found that in all cases the films are two-phase and consist mainly of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ ternary compound in monoclinic modification ($\text{Hg}_3\text{Br}_2\text{S}_2$ structural type) and HgSe compound in cubic modification (ZnS structural type, sphalerite). The X-ray fluorescence (XRF) analysis (ElvaX Light SDD spectrometer, "Elvatech") was made (Fig. 1 b). The films $\text{Hg}:\text{I}:\text{Se}$ atomic ratio is $\sim 42.9:20.3:36.8$.

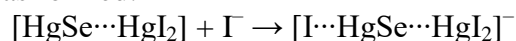
According to the morphology studies on a scanning electron microscope (REM-106I «Selmi»), it was found, that all films surface was solid and homogeneous. The inclusions of phase particles ($\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$) between HgSe are observed on them, indicating the formation of a ternary compound through the entire reaction.

In connection with the obtaining of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ ternary compound during the HgSe films synthesis with KI at room temperature [1], a modelling of the possible chemism of the ternary compound formation was made (table 1). It was done by PM7 semi-empirical method in the MOPAC 2016 program [2] and Winmostar graphical interface [3].

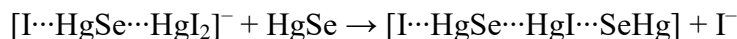
During the synthesis of HgSe with KI at 20°C at the initial stage, the formation of the tetraiodomercurate(II) complex appears. According to the Vanth-Hoff rule, due to a lower reaction rate at a lower temperature, the decomposition of the tetraiodomercurate(II) complex occurs much slower. Thus, it leads to $[\text{HgI}_4]^{2-}$ interaction with the newly formed HgSe (stages 1-2) with the formation of intermediate complex by follow scheme:



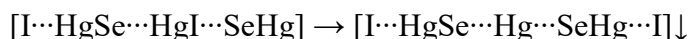
At the stage 3, ion I^- , which was displaced from the complex $[\text{HgI}_4]^{2-}$, binds to the Hg atom of mercury selenide, in $[\text{HgSe}\cdots\text{HgI}_2]$ complex. As a result, the new intermediate complex of $[\text{I}\cdots\text{HgSe}\cdots\text{HgI}_2]^-$ composition was formed:



Next, another mercury selenide molecule (stage 4) enters into the complex structure, followed by splitting the I^- ion from the Hg atom, which was the part of initial tetraiodomercurate(II) complex (stages 4-5):



At the stage 6, due to the intramolecular rearrangement, the last I^- ion, remaining from the $[\text{HgI}_4]^{2-}$ complex binds to the Hg atom of the mercury selenide, which became a part of the complex at stage 4 with the formation of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ compound. Schematically, this process can be written as follows:



In general, the chemistry of the formation process of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ compound modelled by the PM6 method will be as follows:



Based on the obtained data of quantum-chemical modelling by the PM6 semi-empirical method, the energy stages diagram of forming of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ ternary compound was constructed (Fig. 1). The diagram shows a different energy character of the transitional stages, which lead to the formation of the final product molecules. In the case from 2 to 3 stage and from 4 to 5 stage, it is necessary to give a small amount of energy to the system (~ 9 and ~ 27 kJ/mol, respectively). But in general, the process occurs with a decrease in the total energy of the system (~ 550 kJ/mol).

Table 1. Modelled stages of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ forming from $[\text{HgI}_4]^{2-}$ and HgSe in water solution\

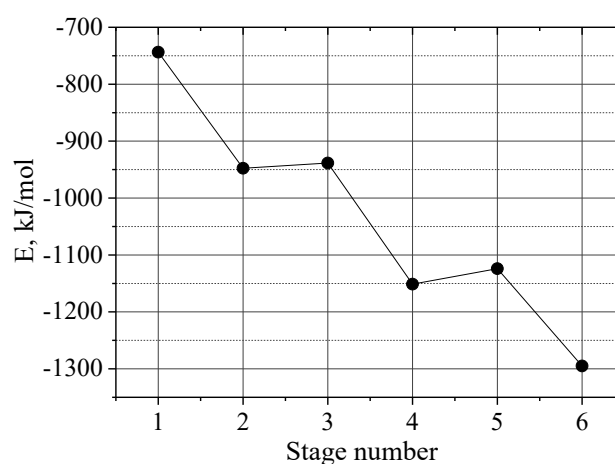
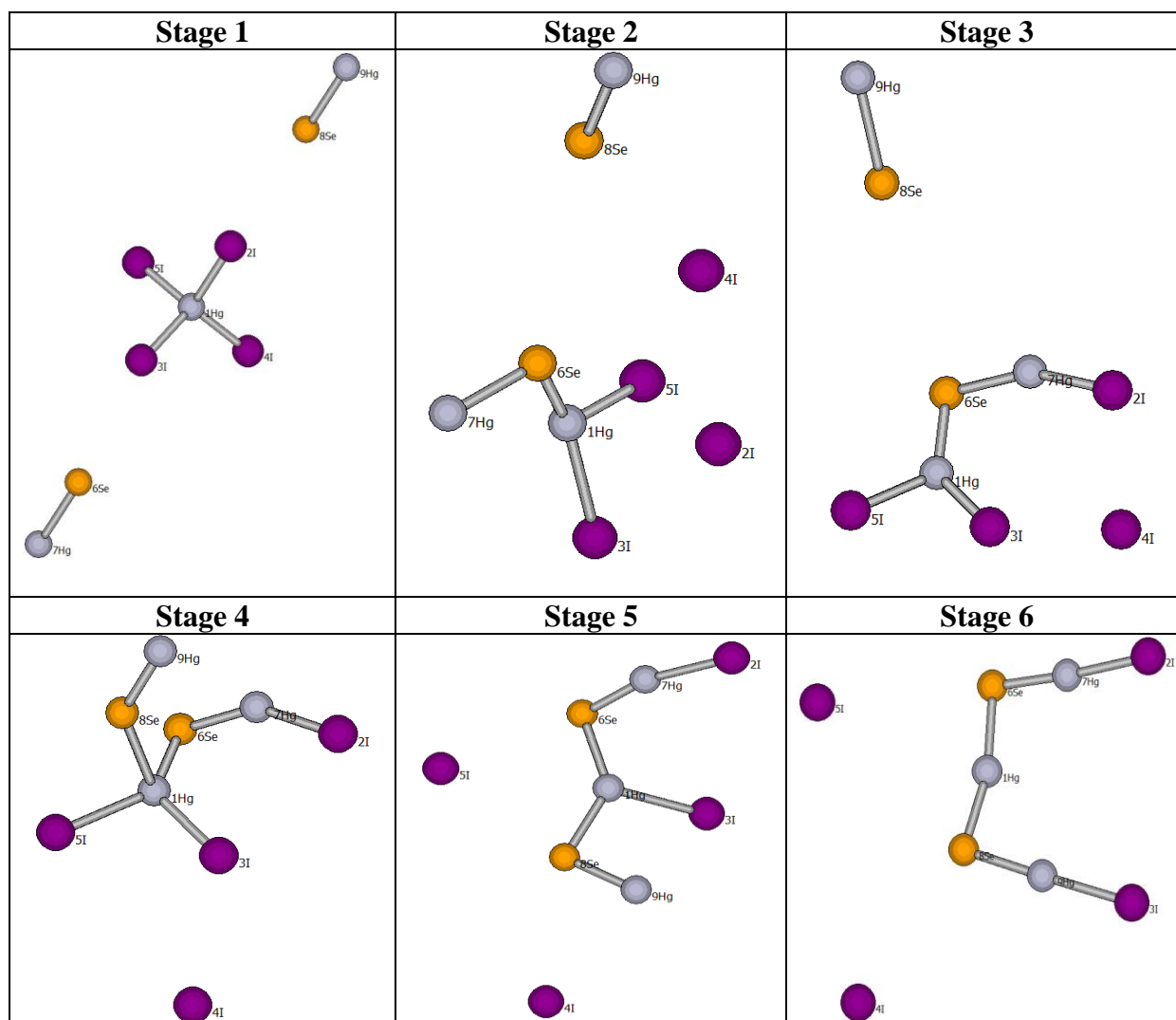


Fig. 1. Energy stages diagram of $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ forming reaction in water solution

1. Sozanskyi M., Stadnik V., Shaykivska R., Guminilovych R., Shapoval P.Yo., Yatchyshyn Io. Synthesis and properties of mercury selenide films deposited by using potassium iodide as complexing agent // Chem. Chem. Technol. – 2017. – 11, № 4. – P. 445–448.
2. Stewart J.J.P. Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>)
3. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).

ХІМІКО-МЕХАНІЧНА ВЗАЄМОДІЯ ПОВЕРХНІ $Zn_xCd_{1-x}Te$ З БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

Андріюк Т.В.¹, Чайка М.В.¹, Денисюк Р.О.¹, Тітов Ю.О.²

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, tania1909@i.ua

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічна обробка поверхонь напівпровідникових матеріалів є невід'ємною складовою технології виготовлення різноманітних приладів сучасної електроніки. Наявність на поверхнях дислокацій, забруднень або мікротріщин призводить до утворення структурних дефектів в епітаксійних шарах, що впливає на надійність роботи приладів та їх якість [1].

Важливу роль у сучасних технологіях виробництва електронних приладів відіграють напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B^{IV}$, оскільки володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей, тому є невід'ємними елементами виробництва сучасних електронних пристроїв. Зокрема доволі цікавим є використання $Zn_xCd_{1-x}Te$, оскільки він є вигідним та перспективним матеріалом для детекторів χ - і γ - випромінювання, $CdTe$ застосовують в нелінійній оптиці. Створення ідеально відполірованої і структурно досконалої поверхні вище зазначених монокристалів є невід'ємною складовою технології виробництва таких електронних пристроїв [2].

Тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ є основним матеріалом для виготовлення ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки та матриці. Однак незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлених на їх основі приладів, існують значні технологічні проблеми, зумовлені їх нестабільністю, складністю технології вирощування, недосконалою обробкою та складними умовами роботи в різних режимах [3].

Метою роботи є вивчення особливостей хіміко-механічної взаємодії монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ з бромвиділяючими водними розчинами на основі $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник, виявлення впливу природи в'язких компонентів при розведенні базового травника на швидкість хіміко-механічного полірування (ХМП) та якість полірованої поверхні.

Для досліджень використовували вирощені методом Бріджмена монокристали $CdTe$, та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, отриманий із газової фази. Пластини площею $0,5 \text{ см}^2$ та товщиною 1,5-2 мм, які були вирізані струною різкою з алмазним напиленням. Порухений шар, що утворився під час різки видаляли механічним шліфуванням із застосуванням абразивних порошоків марок М10, М5 та М1 у вигляді водних суспензій, після чого проводили механічне полірування зразків алмазними пастами із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву.

Перед проведенням ХМП з поверхні прошліфованих і механічно відполірованих зразків видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм універсальним травником на основі HNO_3 – HBr – $C_4H_6O_6$ ($V = 35 \text{ мкм/хв}$) і промивали 0,25 М розчином $Na_2S_2O_3$ та великою кількістю дистильованої води. Травильні суміші готували з 40 % HBr (ос.ч), 10,9 %-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$ і ЕГ (х.ч) та витримували 2 години для встановлення рівноваги хімічної реакції :



Для проведення процесу ХМП використовували скляний полірувальник, обтягнутий батистом. Полірувальну суміш подавали на полірувальник крапельним методом з ділильної лійки із вмонтованим дозатором зі швидкістю 2-3 мл/хв. ХМП проводили упродовж 2-10 хв при температурі $293 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ та тиску 2-3 кПа, після чого для видалення залишків реагентів з поверхні кристалів їх промивали 0,1 М розчином натрій тіосульфату, великою кількістю дистильованої води та висушували в струмені сухого повітря. Швидкість ХМП визначали за зменшенням товщини кристалу до і після процесу ХМП за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. [2]

Для експериментальних досліджень було обрано базовий поліруючий розчин (БР) складу (об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ, який характеризується швидкістю хіміко-динамічного полірування (ХДП) 3,4-4,5 мкм/хв. З метою розробки повільних поліруючих травників та покращення якості обробленої поверхні $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ перед проведенням процесу ХМП до БР додавали додатково певну кількість модифікатора в'язкості – ЕГ.

Встановлено, що при зростанні концентрації етиленгліколю від 30 до 70 (об.%) в складі БР, формуються поліруючі розчини у яких поверхня протравлених монокристалів полірована з дзеркальним блиском, а швидкість ХМП перебуває в межах 9,3 – 4 мкм/хв для CdTe і 9,7 – 4,7 мкм/хв для $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$. Розроблені травильні композиції можна використовувати для ХМП з контрольованими швидкостями хімічного розчинення. Якщо збільшувати вміст в'язкого компонента і надалі (до 90 об. % ЕГ), то це призводить до суттєвого зменшення швидкості розчинення – до 0,8-1,6 мкм/хв і формується полірована поверхня нижчої якості (“металічний блиск”). Отже, змінюючи співвідношення базового травника і ЕГ та користуючись наведеною залежністю, можна обирати необхідну швидкість ХМП в межах 0,9 – 23 мкм/хв.

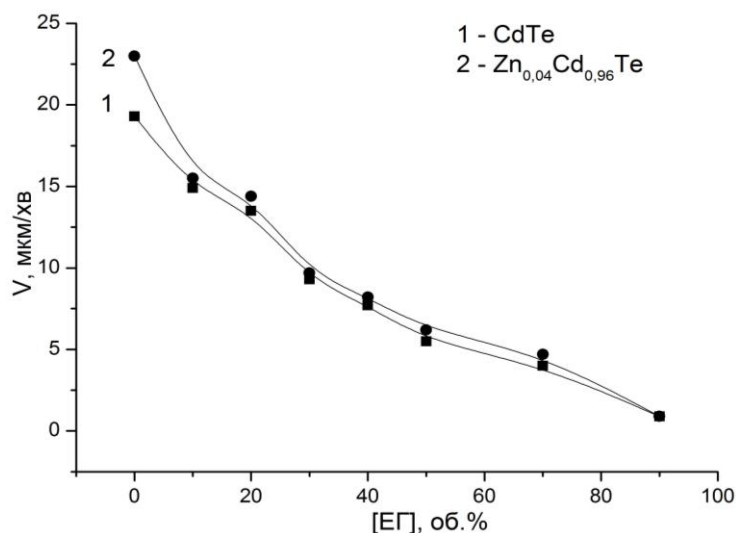


Рис. 1. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1) та $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (2) від вмісту етиленгліколю в базовому травнику

Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХМП, оскільки параметри її шорсткості відповідають вимогам пред'явленим до полірованої поверхні напівпровідникових матеріалів і не перевищують значень $R_z \leq 0,05$ мкм.

На основі отриманих експериментальних даних розроблено нові повільні бромвиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю та низькими швидкостями травлення. Встановлено, що шляхом введення до складу травильних розчинів різної кількості етиленгліколю можна регулювати швидкість ХМП досліджуваних напівпровідників. Оптимізовані склади поліруючих травників та технологічні режими обробки поверхні можуть бути використані для контрольованого зняття тонких шарів та фінішного полірування поверхні CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

1. Денисюк, Р. О., Томашик, В. М., Гвоздівський, Є. Є. (2016) Взаємодія монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ з травильними композиціями I2–HI. Вопросы химии и химической технологии, 2 (106). pp. 51-55.

2. Чайка, М. В., Томашик, З. Ф., Томашик, В. М., Маланич, Г. П., Денисюк, Р. О. (2018) Хімічне травлення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – ацетатна кислота. Науковий вісник Чернівецького університету (805). pp. 46-52.

3. Білевич Є.О. Формування полірованої поверхні монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в травильних композиціях hno_3 - hhal -комплексоутворювач для приладів електронної техніки: дис. Канд.техн.наук: 05.07.06/ є.о. Білевич – к., 2020. – 176с.

КОЛИВАННЯ ЗВ'ЯЗАНОЇ ВОДИ В МАНГАНУ(II)-ЦИНКУ ГІДРОГЕНФОСФАТАХ ТРИГІДРАТАХ

Антрапцева Н.М., Джима Є.О.

Національний університет біоресурсів і природокористування України,
aspirant_nubipu@ukr.net

Відповідно до сучасних уявлень, молекули води, що входять в кристалічну решітку кристалогідратів, приймають участь у взаємодіях з катіонною і аніонною підрешітками солі, значною мірою визначаючи хімізм їх зневоднення.

З метою дослідження стану молекул води та протонвмісних груп в кристалічній решітці мангану(II)-цинку гідрогенфосфатів складу $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ були проаналізовані їх коливальні спектри (ІЧ, КР) та спектри їх дейтероаналогів, одержані при кімнатній температурі та $-190^\circ C$.

Одержували мангану(II)-цинку гідрогенфосфати та їх дейтероаналоги взаємодією відповідних гідроксокарбонатів, взятих у певному співвідношенні, з розчином фосфатної кислоти при фіксованих значеннях рН з області 2,6–2,8.

ІЧ спектри записували при $20^\circ C$ і $-190^\circ C$ в діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Nexus – 470 із Фур'є перетворенням і програмним забезпеченням Omnic. Зразки готували пресуванням фіксованої наважки (0,05 мас. %) в матрицю KBr. Крім того, використовували суспензію фосфату в бутиловому спирті, нанесену на нейтральну флюоритову підложку.

В ІЧ спектрах $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.2$) при $20^\circ C$ в області валентних коливань ОН-груп молекул води ($3200-3600\text{ см}^{-1}$) реєструється широка смуга поглинання з трьома чіткими максимумами і два плеча. При $-190^\circ C$ мультиплетність спектру збільшується; в цьому діапазоні частот реєструється п'ять максимумів і плече. В інтервалі частот коливань деформаційних коливань молекул води $\delta(H_2O)$ – $1630-1700\text{ см}^{-1}$ – при $20^\circ C$ фіксується смуга поглинання з двома максимумами $1640, 1690\text{ см}^{-1}$ і три чітких максимуми при низькотемпературній зйомці. Набір смуг в області $2320-2960\text{ см}^{-1}$ характерний для спектрів солей, що містять протоновані аніони. Конфігурація спектральної кривої при $20^\circ C$ є огинаючою сумарної смуги поглинання, яка відповідає частково накладеним одне на одного коливанням ν_s і ν_{as} трьох енергетичних нерівнозначних молекул води в кристалічній решітці гідрогенфосфатів.

В спектрах КР $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0.2$) в області коливань кристалізаційної води наявна широка смуга $\nu(OH)$ – $2890-3500\text{ см}^{-1}$ – з деякими підмаксимумами і широкий пік слабкої інтенсивності з максимумом $1640-1642\text{ см}^{-1}$ в діапазоні деформаційних коливань молекул води.

В ІЧ спектрах дейтеропохідних смуги коливань $\nu(D_2O)$ фіксуються в області $2340-2630\text{ см}^{-1}$ у відповідності із значенням коефіцієнту ізотопозаміщення ($k = 1,33-1,35$), деформаційні коливання реєструються смугами з максимумами $1450, 1460$ і 1480 см^{-1} . Синглетна смуга 1240 см^{-1} характеризує площинні деформаційні коливання протонвмісних груп $\delta(POH, POD)$. В низькочастотній області спектру при D-заміщенні спостерігаються смуги, що співвідносяться з позаплощинними деформаційними коливаннями $\gamma(POH, POD)$ і лібраційними коливаннями кристалізаційної води $\rho_x(H_2O, D_2O)$.

Характер конфігурації смуг поглинання $\nu(OH)$, їх форма (розширення і низькі частоти в порівнянні з коливаннями вільної молекули води – 3700 см^{-1}) свідчать про існування в структурі $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ доволі жорсткої системи водневих зв'язків. Різниця в значеннях максимумів смуг $\nu(OH) - \nu_s$ і ν_{as} – для молекул води досягає $200-230\text{ см}^{-1}$, що дає підставу вважати молекули координаційно зв'язаної води асиметричними, а коливання обох ОН-груп кожної з трьох молекул води розглядати як незалежні.

Оцінка енергії Н-зв'язків, що реалізуються в структурі $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$, показала, що значення їх змінюються в межах $13,7-34,8\text{ кДж/моль}$ і кількісно характеризують енергетичну нерівноцінність не лише молекул води як цілого, а й кожної ОН-групи.

Аналіз ІЧ спектрів $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ з різним вмістом мангану(II) і цинку показав,

що із збільшенням вмісту цинку в координаційному поліедрі спостерігається закономірне зміщення максимумів смуг поглинання $\nu(\text{OH})$ у високочастотну область, як в групі $\text{M}^{2+} - \text{OH}_2 \dots \text{OPO}_3$, так в групі $\text{M}^{2+} - \text{OH}_2 \dots \text{OH}_2$. Особливо чітко воно реєструється в ІЧ спектрах зразків, осаджених на CaF_2 . Енергія водневих зв'язків, оцінена по цьому зміщенню, зменшується при переході від $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Даний висновок знаходиться у повній відповідності до результатів термоаналітичних досліджень $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.2$), згідно яким найвищу термічну стійкість має гідрогенфосфат, енергія Н-зв'язків в структурі якого має найбільші значення – $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

СОРБЦИОННАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАГЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Белякова Л. А.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
mila.belyakova@gmail.com

Химическое конструирование в кремнеземных матрицах центров сорбции, комплементарных поглощаемым веществам, а также проявление сорбционного синергизма позволяют направленно улучшать свойства синтезируемых материалов. Одним из эффективных способов придания кремнеземным материалам сорбционной специфичности по отношению к заданным веществам может быть иммобилизация на их поверхности макроциклических органических соединений, например, циклодекстринов (ЦД), способных образовывать комплексы включения типа «хозяин – гость» [1–3].

Настоящая работа посвящена изучению сорбции ионов токсичных металлов β-циклодекстринсодержащим силикагелем (β-ЦД-СГ), а также выяснению вклада различных активных центров его поверхности в сорбционные процессы.

β-Циклодекстринсодержащий силикагель был синтезирован двухстадийным химическим модифицированием поверхности исходного кремнезема. Первая стадия – получение аминопропилсиликагеля (NH_2 -СГ) реакцией электрофильного замещения с 3-аминопропилтриэтоксисиланом; вторая стадия – взаимодействие NH_2 -СГ с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-β-циклодекстрином.

После взаимодействия NH_2 -СГ с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-β-циклодекстрином в ИК спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 3290 см^{-1} валентных колебаний связей О–Н вторичных гидроксильных групп β-ЦД, связанных водородными связями (С–2–ОН группа глюкопиранозного кольца с С–3–ОН группой соседнего цикла). Отсутствие в ИК спектре полосы поглощения первичных спиртовых групп β-ЦД и существенное уменьшение интенсивности полосы поглощения 3750 см^{-1} силанольных групп свидетельствует об их участии в образовании водородных связей. Интенсивность всех полос поглощения связей С–Н увеличивается, а полос поглощения первичных аминогрупп снижается. Кроме того, наблюдается полоса поглощения 1530 см^{-1} , принадлежащая деформационным колебаниям связей Н–Н вторичных аминогрупп, образующихся в результате взаимодействия моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-β-циклодекстрина с первичными аминогруппами NH_2 -СГ.

В интервале рН 1.0–8.0 катионы нитратов кадмия, свинца и меди существуют в виде Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$, Pb^{2+} и Cu^{2+} . При контакте β-ЦД-СГ со слабокислыми растворами солей сорбционное равновесие устанавливается уже через 1 час, в то время как для исходного СГ – через 6–8 часов. При сорбции на СГ коэффициенты распределения для катионов кадмия, свинца и меди не превышают 4–5 мл/г. Для β-ЦД-СГ они увеличиваются в 25–50 раз и достигают 125–250 мл/г, а кинетические параметры сорбции улучшаются. Сорбционная емкость по кадмию равна содержанию химически закрепленного β-циклодекстрина, а для

катионов свинца и меди она больше в два и три раза соответственно. В ИК спектре полоса поглощения, принадлежащая симметричным валентным колебаниям О–Н связей вторичных спиртовых групп β -ЦД, химически закрепленного на поверхности СГ, после сорбции катионов металлов сдвигается в низкочастотную область или вообще не проявляется. Это дает основание для вывода об участии боковых функциональных групп широкого края молекул β -ЦД в сорбции катионов кадмия, свинца и меди. Однако при этом остается невыясненной роль гидрофобной полости β -ЦД в сорбции катионов.

Результаты, представленные в таблицах 1 и 2, наглядно свидетельствуют о том, что сорбция катионов свинца и меди происходит с участием только одного типа активных центров поверхности β -ЦД-СГ (псевдопервый порядок реакции и равновесная сорбция, описываемая изотермой Ленгмюра для однородных поверхностей). Этими центрами (с учетом данных ИК спектроскопии) являются вторичные спиртовые группы широкого края привитых молекул β -ЦД, которые после химической иммобилизации β -ЦД остаются доступными для контакта с ионами раствора. Псевдovторой порядок кинетики сорбции катионов кадмия и соответствие равновесной сорбции Cd(II) изотерме Фрейндлиха для неоднородной поверхности указывают на параллельное протекание двух поверхностных реакций, а именно, одновременное поглощение ионов Cd^{2+} и $\text{Cd(NO}_3\text{)}^+$.

Таблица 1. Константы скорости k сорбции катионов кадмия, свинца и меди для β -ЦД-СГ, рассчитанные с помощью кинетической модели Лагергрена*

Сорбируемый катион	Процесс псевдопервого порядка $\ln(a_{\text{eq}} - a_t) = \ln a_{\text{eq}} - k_1 t$		Процесс псевдovторого порядка $t/a_t = 1/(k_2 \cdot a_{\text{eq}}^2) + t/a_{\text{eq}}$	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{мин}^{-1}$	R^2
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd(NO}_3\text{)}^+$	1.9 ± 0.1	0.96	0.312 ± 0.009	0.99
Pb^{2+}	2.8 ± 0.1	0.99	0.125 ± 0.003	0.91
Cu^{2+}	4.5 ± 0.1	0.99	0.026 ± 0.001	0.96

* k_1 и k_2 – константы скорости сорбции псевдопервого и псевдovторого порядка; a_t и a_{eq} – величина сорбции в момент времени t и при равновесии, мг/г

Таблица 2. Параметры сорбции катионов кадмия, свинца и меди в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для β -ЦД-СГ

Сорбируемый катион	Изотерма Ленгмюра* $C_{\text{eq}}/a_{\text{eq}} = 1/(K_L \cdot a_m) + (1/a_m) \cdot C_{\text{eq}}$			Изотерма Фрейндлиха** $\lg a_{\text{eq}} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{\text{eq}}$		
	$a_m, \text{мг/г}$	$K_L \cdot 10^{-4}, \text{л/мг}$	R^2	$K_F, \text{мг/г}$	$1/n$	R^2
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd(NO}_3\text{)}^+$	8.8 ± 0.2	0.94 ± 0.02	0.80	11.2 ± 0.2	1.25	0.99
Pb^{2+}	41.0 ± 0.8	0.48 ± 0.04	0.99	1.90 ± 0.05	1.98	0.87
Cu^{2+}	19.0 ± 0.1	0.75 ± 0.05	0.99	2.15 ± 0.05	2.32	0.65

* a_m – емкость адсорбционного моно слоя; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции; a_{eq} – равновесная адсорбция, мг/г; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л

** K_F – константа Фрейндлиха (адсорбционная емкость); $1/n$ – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции

Было обнаружено, что одновременно с сорбцией катионов кадмия, свинца и меди уменьшается содержание нитрат-анионов в равновесных растворах, причем их поглощение во всех случаях превышает емкость β -ЦД-СГ по катионам примерно на одну и ту же величину (0.1 ммоль/г). На сорбционный механизм поглощения NO_3^- указывает также уменьшение содержания нитрат-ионов в разбавленных растворах азотной кислоты после контакта с β -ЦД-СГ.

В электронных спектрах водных растворов нитратов кадмия, свинца и меди, а также азотной кислоты регистрируется симметричная полоса поглощения с $\lambda=300\text{--}310$ нм, которая принадлежит $n \rightarrow \pi^*$ переходу хромофора N=O . В присутствии β -ЦД, не имеющего характеристических полос поглощения в УФ области спектра, эта полоса становится несимметричной, а ее интенсивность на порядок возрастает. Это однозначно можно

интерпретировать как образование в растворе комплексов включения типа «хозяин – гость» между нитрат-анионами и внутренней полостью молекул β -ЦД. Аналогичным образом изменяются и спектры отражения β -ЦД-СГ после контакта с нитратами солей или азотной кислотой. Можно утверждать, что и на поверхности β -ЦД-СГ при контакте с водными растворами, содержащими нитрат-анионы, происходит образование супрамолекулярных структур – комплексов включения типа «хозяин – гость».

Химическая иммобилизация β -ЦД на поверхности СГ происходит по узкому краю циклического олигосахарида, а широкий вход во внутреннюю полость остается доступным для контакта с компонентами растворов. Молекула β -ЦД имеет высоту тора 0.78 нм, диаметры (широкий, центральный и узкий) внутренней полости 0.78, 0.62 и 0.52 нм соответственно, и ее объем 0.262 нм³. Диаметр нитрат-аниона равен 0.64 нм, а расстояния между атомами кислорода 0.73 нм. Поэтому нет стерических ограничений для образования комплексов включения между привитым β -циклодекстрином и нитрат-анионами раствора путем вхождения NO_3^- через широкий диаметр полости молекулы β -ЦД одним атомом кислорода в сторону узкого ее края. Однако плоская треугольная структура нитрат-аниона, скорее всего, не будет обеспечивать эффективное взаимодействие с искривленной внутренней поверхностью полости циклического олигосахарида, и вклад геометрического соответствия молекул «хозяина» и «гостя» при образовании супрамолекулярных структур будет минимальным. Вместе с тем, в V группе Периодической системы имеются элементы, которые так же, как и азот, образуют оксианионы с зарядом +5 на центральном атоме, но имеют тетраэдрическую структуру – ортофосфат PO_4^{3-} и ортоарсенат AsO_4^{3-} . Есть все основания полагать, что эти оксианионы будут образовывать более прочные комплексы включения с полостью β -циклодекстрина.

При контакте β -ЦД-СГ с водными растворами ортофосфата или ортоарсената натрия наблюдается сорбция анионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} , максимальная величина которой, как и в случае NO_3^- , равна содержанию β -ЦД в СГ. Логично предположить, что ортофосфат- и ортоарсенат-анионы также образуют на поверхности β -ЦД-СГ комплексы включения с β -ЦД состава 1:1, подобно тому, как это происходит в случае нитрат-аниона. Вместе с тем, сорбционное равновесие для ортофосфат- и арсенат-анионов устанавливается в четыре раза быстрее, а максимальная статическая емкость достигается уже в разбавленных растворах. С позиций теории мягких и жестких кислот и оснований сорбционное сродство β -ЦД к оксианионам должно возрастать в ряду $\text{AsO}_4^{3-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^-$. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о противоположной зависимости – $\text{NO}_3^- \ll \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$. Вероятно это является следствием определяющего вклада геометрического соответствия структуры активных центров β -ЦД-СГ и сорбируемых оксианионов в процесс образования супрамолекулярных структур в поверхностном слое кремнезема.

Коэффициенты распределения сорбции оксианионов NO_3^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} для β -ЦД-СГ существенно выше (1700, 4500, 5100 мл/г), чем катионов кадмия, свинца и меди (130, 350 и 460 мл/г) соответственно. Можно предположить, что поглощение оксианионов является движущей силой повышения сродства поверхности ЦД-СГ к катионам металлов. Действительно, высокая концентрация нитрат-анионов в растворах, и, как следствие, существенный отрицательный заряд поверхности ЦД-СГ заметно повышают эффективность сорбции катионов кадмия, свинца и меди.

Таким образом, при взаимодействии β -ЦД-СГ с растворами солей наблюдается одновременное образование комплексов включения « β -циклодекстрин – оксианион» и смешанных комплексов катионов металлов с боковыми функциональными группами широкого края привитого β -ЦД. Сорбционное сродство ЦД-СГ к катионам увеличивается в ряду $\text{Cd(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Cu(II)}$, который соответствует изменению электроотрицательности элементов. Ряд сродства к оксианионам $\text{NO}_3^- \ll \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$ наглядно демонстрирует влияние комплементарности размеров сорбируемых анионов параметрам внутренней полости циклического олигосахарида на процесс комплексообразования. Полученные результаты позволяют прогнозировать сорбционные свойства β -циклодекстринсодержащих

кремнеземных материалов и направленное изменение их специфичности посредством использования функциональных производных β -циклодекстрина, изменения химического состава и кислотности анализируемых растворов.

1. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.

2. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 895 p.

Shvets O.M., Belyakova L.A. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β -cyclodextrin // J. Hazard. Mater. – 2015. – 283. – P. 643–356.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ТРАВНИКАМИ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ОКСАЛАТНА КИСЛОТА}$

Вікарчук А.А.

Житомирський державний університет ім.І.Франка, fyfncfz@i.ua

Попередня обробка напівпровідникових матеріалів є невід'ємною частиною отримання усієї сучасної напівпровідникової техніки. Для того, щоб отримати високоякісні поверхні напівпровідникових пластинок використовують методи хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного (ХМП) полірування. За допомогою цих методів є можливість контролювати процеси обробки поверхні напівпровідникових підкладок. Напівпровідники типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, в тому числі CdTe , мають велике значення для виготовлення детекторів рентгенівського та γ -випромінювання.

Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрійних систем на основі галогенідних кислот та різних оксидуючів для різноманітних обробок поверхні таких напівпровідникових сполук, як CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Найчастіше хімічне полірування проводиться саме борвмісними травильними композиціями, незважаючи на їх токсичність та не універсальність. У зв'язку з майже відсутністю в літературних джерелах інформації щодо хімічної обробки монокристалів та плівок $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ вказаними травниками, є необхідність більш детально вивчити цей процес.

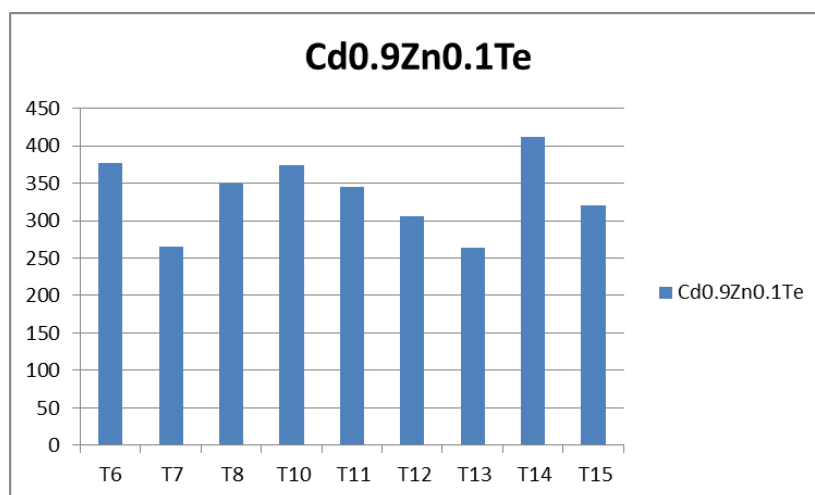
Хімічне травлення напівпровідників є однією з найпоширеніших операцій при хімічній обробці у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Воно також використовується при дослідженні і практичному використанні напівпровідників для очистки поверхні від забруднень і оксидів та видалення з поверхні порушеного при механічній обробці шару. Хімічне травлення має ряд суттєвих переваг в порівнянні з іншими методами обробки. Його відносна простота і доступність реалізації не потребує складного і дорогого обладнання. Процес забезпечує швидке проведення і достатньо надійне отримання кінцевих результатів, що робить його універсальним для обробки різноманітних напівпровідникових матеріалів [2].

Оскільки серед напівпровідникових сполук важливе значення мають матеріали типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, серед яких особлива увага приділяється кадмій телуриду та твердим розчинам на його основі, то хімічна взаємодія цих напівпровідникових матеріалів з травниками досліджується з метою одержання полірованої поверхні високої якості. Для цього часто використовують розчини галогенів або сполуки на їх основі, оскільки при травленні ними утворюються добре розчинні у воді продукти реакції [3].

В ході проведення експерименту було використано 9 розчинів (Т6, Т7, Т8, Т10, Т11, Т12, Т13, Т14, Т15) травильних композицій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{оксалатна кислота}$, кожен з яких взаємодіяв із напівпровідником $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (де $x = 0,1$). В результаті експерименту були зафіксовані значення електродного потенціалу для кожного із 9 розчинів за допомогою іонметра. Проаналізувавши всі дані, було обчислено середні значення для кожного із розчинів, що провзаємодіяв із напівпровідником $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$.

Розчин	T6	T7	T8	T10	T11	T12	T13	T14	T15
Серед. Значен. (в мВ)	377,468	265,25	349,367	373,542	345,401	305,528	263,374	412,501	320,752

Отримані результати в ході проведеного експерименту можна зобразити у вигляді графіку:



Найбільше середнє значення електродного потенціалу характерний для розчину T14, найменше – у T13. Усі значення електродного потенціалу – додатні значення, які змінювалися невеликими темпами на 1 або 2 одиниці.

Отже, для ефективного застосування хімічних методів обробки поверхні та достовірної інтерпретації одержаних результатів необхідне знання кінетичних закономірностей, механізму та характеру перебігу процесів хімічного розчинення напівпровідників, ролі основних компонентів травників, їх взаємодії. При цьому важливо розробляти травильні розчини, які можна застосовувати на різних етапах виготовлення підкладок лише змінюючи співвідношення компонентів травників. Розроблені травильні суміші повинні характеризуватися відповідною швидкістю хімічного розчинення матеріалу, висотою мікронерівностей полірованої поверхні та мінімальним забрудненням її компонентами хімічної взаємодії травника [1].

1. Чайка М. В. Хімічне травлення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами $K_2Cr_2O_7$ —HBr—ацетатна кислота / М. В. Чайка, З. Ф. Томашик, В. М. Томашик, Г. П. Маланич, Р. О. Денисюк // Науковий вісник Чернівецького університету. — 2018. — Вип. 805: Хімія. — С. 46–52.

2. Луфт Б.Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б.Д. Луфт, В.А. Перевошико, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.

3. Денисюк Р.О. Взаємодія твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з іодвмісними (I_2 — метанол, I_2 — диметилформамід) та іодвиділяючими (H_2O_2 —H₂O-розчинник) травильними композиціями: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.21 / Денисюк Роман Олександрович. – Ж., 2009. – 161 с.

СЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЙ АЛКАНІВ І ЦИКЛОАЛКАНІВ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОФІЛІВ

Волкова Л.К.¹, Онейда Й.О.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Київ, Україна
volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, Львів, Україна

За останні 20 років отримано значні результати з фундаментальних досліджень механізмів м'якої ($T \leq 250$ °C) активації зв'язку С–Н алканів в сірчаноокислих розчинах ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 100$ мас. %) металокомплексів з можливою перспективою їх реалізації в технологічних процесах [1]. Розробка нових каталізаторів для активації зв'язку С–Н насичених вуглеводнів (RH), або принципово інших підходів потребує накопичення та аналізу фундаментальних знань в цій області. Рудаков Є.С. і співр. провели дослідження впливу будови алкану, кислотності середовища, температури на кінетику реакцій RH з металокомплексами, окисниками, електрофілами і радикалами у воді та в розчинах концентрованої сірчаної кислоти [2-4].

Мета даної роботи – аналіз селективностей субстратної й зв'язкової в реакціях алканів і циклоалканів в сірчаноокислих розчинах з 14-а дослідженими реагентами.

В табл.1 наведена субстратна селективність, відносні константи швидкості:

$$k_{1, \text{відн.}} = k_{1, \text{RH}} / k_{1, i\text{-C}_5\text{H}_{12}}, \quad k_{2, \text{відн.}} = k_{2, \text{RH}} / k_{2, i\text{-C}_5\text{H}_{12}}, \quad k'_{\text{відн.}} = k'_{\text{RH}} / k'_{i\text{-C}_5\text{H}_{12}}, \quad (1)$$

де $k_{1, \text{відн.}}$, $k_{2, \text{відн.}}$ і $k'_{\text{відн.}}$ – відношення констант швидкості першого (k_1 в с^{-1}), другого (k_2 в $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і дробового (k' в $\text{кг}^n \cdot \text{моль}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$) порядків відповідно для кожного з RH до 2-метилбутану (ізопентану, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$) в реакціях RH з 14-а системами. В табл. 1 системи розміщені від 1-ї до 14-ї в напрямку зростання селективності й таким чином, що поділяються на 2-і основні групи, з 1-ї до 7-ї й з 8-ї до 14-ї. Зупинимось на характеристиці реакційних систем і прийнятих для них безпосередніх реагентів (активних частинок).

В першій групі в розчинах кобальту(III) і хрому(VI), системи 1 і 4, середовище найменш кисле, 60 % H_2SO_4 , температура найнижча, 25 °C, активні частинки HOCO^{3+} в системі 1, Co^{3+} – H_2SO_4 ; $\text{HCrO}_3 \dots \text{HSO}_4$ в системі 4, H_2CrO_4 – H_2SO_4 . Для системи 2, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ – H_2SO_4 , запропоновано механізм утворення активної частинки радикала HS за рахунок окислення Mn^{3+} розчинника HS. В розчинах 3, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – H_2SO_4 і H_2O_2 – H_2SO_4 , активна частинка гідроксильний катіон OH^+ , 25 °C. Прийнято, що безпосередніми реагентами є: в розчинах 5, HVO_3 – H_2SO_4 ця робота, тример ванадію(V); в 6, PdSO_4 – H_2SO_4 , PdHS ; в 7, HNO_3 – H_2SO_4 , нітроній катіон N. В розчинах 1, 2 і 4 використано найбільш сильні окисники–метали, Co^{3+} , Mn^{3+} і Cr^{6+} з $E^\circ = +1,81$, $+1,51$ і $+1,48$ В відповідно, а в розчинах 3 $E^\circ = +1,78$ і $+2,01$ В. Останні 3 системи з першої групи мають стандартні потенціали електродних процесів $E^\circ \approx +1$ В. В системах 1–7 селективність нормальних й ізоалканів, і цикло- й ізоалканів є низькою і не виходить за співвідношення 1:100.

До другої групи з 7-и реагентів входять: сама сірчана кислота, система 10 з найвищою кислотністю, 98 % H_2SO_4 ; системи в розчинах 93 % H_2SO_4 , це ртуть(II) і платина(III), яку отримували шляхом кип'ятіння H_2PtCl_4 з H_2SO_4 , і чотири розчини, які генерують досить стабільні частинки карбокатионної природи. Це розчини циклогексену, антрацену, адамантанолу і формальдегіду, де активними частинками вважаються: олігомери циклогексену $(\text{cHn})_x$, $(\text{An})_2\text{H}^+$ – протонований димер антрацену, Ad^+ – адамантільний карбокатион, 70 °C і CH_2OH^+ – протонований формальдегід, 25 °C. Всі 7 розчинів, починаючи з 8-го, характеризуються високою селективністю, найвищою для адамантільних катіонів, яка на три порядки більша, ніж для реагентів першої групи.

Більш показовою є зв'язкова селективність, табл.2, яку розраховано на прикладі трьох RH з однаковим числом вуглецю: *n*-гексану, 3-(або 2-)метилпентану й циклогексану.

Таблиця 1. Субстратна селективність, рівняння (1), відносні до 2-метилпентану константи швидкості в реакціях насичених вуглеводнів в сірчаноокислих розчинах з окисниками, електрофілами, радикалами й металокомплексами в м'яких умовах

1	Реагент [H ₂ SO ₄], % T, °C RH	Co ³⁺	HSO ₄ ⁻	OH ⁺	Cr ⁶⁺	V ⁵⁺	Pd ²⁺	NO ₂ ⁺	cHn _n	(An) ₂ H ⁺	SO ₃ H ⁺	CH ₃ OH ⁺	Pt	Hg ²⁺	Ad ⁺
		60	90	93	60,3	93	94,9	93	93	93	97,7	93	93	93	93
		25	90	25	25	40	90	25	90	90	90	25	90	90	70
		1)	2)	2)	1)		2)	2)	3)	3)	2)	4)	2)	2)	5)
1	Пропан	–	–	–	0,03	–	0,05	0,01	–	–	–	0,0005	–	–	–
2	n-Бутан	0,30	–	–	0,07	–	0,08	0,05	–	–	–	0,003	–	–	0,0001
3	n-Пентан	–	0,5	0,36	0,13	–	0,11	0,09	0,01	0,003	0,012	0,006	0,007	0,01	16 10 ⁻⁵
4	n-Гексан	–	0,6	0,34	0,21	<0,1	0,12	0,14	0,02	0,007	0,013	0,01	0,011	0,012	27 10 ⁻⁵
5	n-Гептан	0,65	0,85	–	0,25	–	0,15	0,19	–	0,009	0,015	0,018	0,016	–	47 10 ⁻⁵
6	n-Октан	0,71	1,1	0,57	0,37	–	0,15	0,30	0,02	0,015	0,016	–	0,023	0,015	43 10 ⁻⁵
7	2-Метилпропан	0,62	–	–	0,52	0,56	0,45	0,46	0,54	0,68	0,75	0,51	0,68	0,33	0,44
8	2-Метилбутан	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
9	3-Метилпентан	1,4	1,2	1,5	1,2	1 ⁶⁾	1,4	1,5	1,8	0,8	1,6	1,6	2,0	2,4	1,2 ⁶⁾
10	2,3-Диметилбутан	–	–	–	–	3,7	–	2,3	–	–	–	5,1	–	–	1,1
11	2-Метилгексан	–	–	–	–	1,1	–	0,89	–	–	–	2,6	–	–	0,9
12	3-Этилпентан	1,5	–	–	1,3	–	2,0	2,1	0,88	0,82	2,1	3,9	2,7	3,7	–
13	3-Метилгептан	–	–	–	–	1,6	–	1,6	–	–	–	–	–	–	1,6
14	Изоктан 2,2,4-ТМЦ	1,1	0,63	0,25	0,31	0,14	0,10	0,21	–	0,67	0,16	1	–	–	0,15
15	Циклопентан	0,83	1,2	0,43	0,48	0,09	0,35	0,24	0,017	0,006	0,007	0,014	0,020	0,003	0,0008
16	Циклогексан	1,2	1,8	0,71	0,34	0,52	0,95	0,73	0,038	0,02	0,015	0,02	0,05	0,015	0,0018
17	Циклогексан-d ₁₂	0,29	1,0	0,19	0,06	0,17	0,48	0,36	0,02	0,01	0,007	0,009	0,026	–	0,0013
18	Циклогептан	2,3	–	–	2,9	–	–	2,9	0,08	0,06	–	0,13	–	–	0,012
19	Метилциклопентан	2,0	2,2	1,3	2,0	2,3	2,0	3,1	0,88	1,5	2,7	–	3,0	2,2	–
20	Метилциклогексан	–	2,4	1,5	1,6	–	2,0	2,7	–	1,7	3,2-2,6	–	2,7	3,9	0,36
№ системи		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

¹⁾ [3] ²⁾ [2] ³⁾ Рудаков Е.С., Тищенко Н.А., Луцук А.И., Суйков С.Ю. Кинетика и селективность окисления насыщенных углеводородов в сернокислотных средах, содержащих антрацен и олегомеры циклогексена // Нефтехимия – 1983 – XXIII, № 1. – С. 90–97. ⁴⁾ Тищенко Н.А., Рудаков Е.С. Кинетика и механизмы гомогенных реакций алканов в серной кислоте в присутствии карбокатионов III. Первая стадия взаимодействия насыщенных и ароматических углеводородов с оксиметилными катионами // Кинетика и катализ – 1990. – 31, № 1. – С. 32 – 36. ⁵⁾ Рудаков Е.С., Волкова Л.К. Первые стадии реакций алканов и аренов с адамантильными катионами в серной кислоте // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2008. – № 8. – С. 1581–1596. ⁶⁾ 2-метилпентан.

За аддитивною моделлю й за умови, що: 1) рівноцінні всі втор. зв'язки C–H в n- й iso-алканах з однаковим числом атомів C, а також всі 12 зв'язків C–H в циклогексані; 2) внеском перв. зв'язків C–H в константу швидкості, за винятком відмічених, знехтувано, оцінили константи швидкості реакції по зв'язках C–H: втор. в n-C₆H₁₄ (2⁰), i-C₆H₁₄ (2⁰), c-C₆H₁₂, трет. в i-C₆H₁₄ (3⁰): $k(n\text{-C}_6\text{H}_{14}) = 8 \cdot 2^0$, $k(i\text{-C}_6\text{H}_{14}) = 3^0 + 4 \cdot 2^0$, $k(c\text{-C}_6\text{H}_{12}) = 12 \cdot$.

Дві групи реагентів в реакціях з RH, табл.1 і 2, найбільше відрізняються одна від одної за відношенням активностей трет. і втор. зв'язків C–H. В першій групі відношення 3⁰ : 2⁰ змінюється від 15 до 90, зростає в 6 разів, в другій – від 700 до 34000, зростає в 50 разів. Це може свідчити про те, що в 1-й групі активація зв'язку C–H йде за гомолітичним (відрив атому H), в 2-й за гетеролітичним (відрив іонів H⁺ або H⁻) маршрутами.

1 .Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A. Homogeneous Functionalization of Methane // Chem. Rev.– 2017. – 117, №13. – P. 8521–8573.

2. Рудаков Е.С., Луцук А.И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей // Нефтехимия – 1980. – XX, № 2. – С. 163–178.

3. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – К.: Наук. думка, 1985. – 248 с.

4. Гончарук Г.А., Камалов Г.Л., Ковтун В.В., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наук. думка, 2002. – 541 с.

Таблиця 2. Константи швидкості та зв'язкова селективність в реакціях RH з окисниками, електрофілами, радикалами та металокомплексами в сірчаноокислих розчинах

Реагенти [H ₂ SO ₄], % T, °C	Co ³⁺	HS	OH ⁺	Cr ⁶⁺	V ⁵⁺	Pd ²⁺	N
	60	90	93	60,3	93	94,9	93
	25	90	25	25	40	90	25
Константи швид-ті	k_1^1	k_1^1	k_2^2	k_2^2	k'^3	k_2^2	k_2^2
n-Гексан	0,0073	0,0017	0,0088	0,87	<0,023	0,26	0,26
2 ⁰ ·10 ³	0,91	0,17 ⁴	1,1	109	<2,88	31 ⁴	32,5
3-Метилпентан	0,017	0,0033	0,0365	5,0	0,24	3,04	2,90
3 ⁰	0,0134	0,0021 ⁵	0,0321	4,6	0,23	2,87 ⁵	2,77
Циклогексан	0,014	0,005	0,018	1,4	0,12	2,10	1,42
2 ⁰ ·10 ³	1,2	0,42	1,5	117	10	175	118
3 ⁰ : 2 ⁰	15	20	29	42	>79	89	85
2 ⁰ : 2 ⁰	1,3	2,5	1,4	1,1	>3,5	5,6	3,6
Реагенти [H ₂ SO ₄], % T, °C	(cHn) _x	(An) ₂ H ⁺	SO ₃ H ⁺	CH ₂ OH ⁺	Pt ₂ ^{III}	Hg ²⁺	Ad ⁺
	93	93	97,7	93	93	93	93
	90	90	90	25	90	90	70
Константи швид-ті	k'^6	$k'^{6,7}$	$k_1 \cdot 10^{3,1}$	k_2^2	k_2^2	k_2^2	k_2^2
n-Гексан	0,0065	0,0025	0,088	0,034	0,05	0,12	0,51
2 ⁰ ·10 ³	0,81	0,31	0,011	4,25	6,25	15	64
3-Метилпентан	0,58	0,277	10,6	5,6	9,0	24	2176
3 ⁰	0,58	0,276	0,0106	5,583	8,98	23,94	2175
Циклогексан	0,012	0,0073	0,102	0,072	0,22	0,15	3,4
2 ⁰ ·10 ³	1,0	0,61	0,0085	6,0	18,3	12,5	283
3 ⁰ : 2 ⁰	716	890	964	1314	1436	1596	34000
2 ⁰ : 2 ⁰	1,25	2,0	0,77	1,4	2,9	0,83	4,4
¹⁾ k_1 в с ⁻¹ . ²⁾ k_2 в с ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·кг. ³⁾ k' в с ⁻¹ ·моль ^{-1,5} ·кг ^{1,5} . ⁴⁾ З урахуванням 1 ⁰ – константи швидкості реакції по первинному зв'язку C–H в етані, $k_2(C_2H_6) = 0,01 = 6 \cdot 1^0$. ⁵⁾ З урахуванням внесків 1 ⁰ і 2 ⁰ зв'язків. ⁶⁾ k' в с ⁻¹ ·моль ^{-0,5} ·кг ^{0,5} . ⁷⁾ Середнє по трьох вимірах.							

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПРУЖНОСТІ ПАРИ ДИМЕТИЛКАДМІЮ, ДИМЕТИЛТЕЛУРУ ТА ЇХ ЕКВІМОЛЯРНОГО РОЗЧИНУ

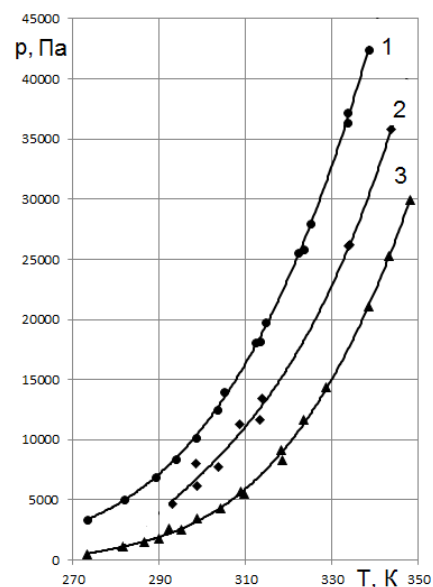
Герасимчук С.І., Мельник Г.В., Павловський Ю.П.

Національний університет «Львівська політехніка», sergii.i.gerasymchuk@lpnu.ua

Процеси очистки багатьох речовин, що використовуються в напівпровідникових технологіях, значно спрощуються через стадію отримання і ректифікації їх летких елементарноорганічних сполук (ЕОС) з подальшим термічним розкладом. Для їх проведення необхідні знання термодинамічних характеристик процесів випаровування, і в першу чергу – температурної залежності пружності пари.

В даній роботі нами експериментально встановлені залежності тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та еквімолярного розчину цих ЕОС. Вимірювання проводили з допомогою скляного серповидного нуль-манометра з приєднаною до нього скляною товстостінною ємністю, що містила досліджувані речовини та термостатувалась з точністю $\pm 0.1\text{K}$. Методи очистки, аналізу ступеня чистоти речовин, що досліджувались, та вимірювання тиску їх пари детально описані в наших попередніх роботах [1,2], тому тут ми зупинимось лише на отриманих результатах. (Зірочкою позначені дані отримані при охолодженні системи.)

Cd(Me) ₂		Te(Me) ₂		Cd(Me) ₂ : Te(Me) ₂	
T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
293,1	4700	273,3	3400	273,3	500
298,8	6200	281,8	5000	281,6	1100
303,6	7700	289,1	6933	286,5	1500
313,3	11700	293,9	8399	290,0	1800
334,1	26200	298,5	10133	295,2	2500
343,7	35800	303,4	12466	304,2	4300
333,8	26100	313,4	18199	309,7	5500
313,8*	13400	323,5	25865	318,4	8300
308,6*	11300	333,4	36397	292,3	2600
298,4*	8000	338,4	42396	298,8	3500
		333,6	37197	308,8	5700
		325,0*	27931	318,2	9100
		314,7*	19798	323,5	11700
		305,7*	14000	328,6	14400
		312,2*	18132	338,4	21100
		322,1	25531	343,1	25300
				348,1	29900



Пружність пари диметилтелуру (1), диметилкадмію (2), та їх еквімолекулярного розчину (3)

Як видно з приведених даних пружність пари еквімолярного розчину менша за пружність пари кожного з компонентів при однаковій температурі, тому можна зробити висновок про значну міжмолекулярну взаємодію між диметилкадмієм та диметилтелуrom в рідкій фазі еквімолярного розчину.

1. S. I. Gerasimchuk, Yu. P. Pavlovskii, Yu. Ya. Van_Chin_Syan. Thermodynamics of the evaporation of dimethylzinc, dimethylselenium, and their equimolecular solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012, Vol. 86, No. 10, pp. 1500–1506.

2. S. I. Gerasimchuk, Yu. P. Pavlovskii, I. B. Sobechko, Yu. Ya. Van_Chin_Syan. Thermodynamics of the vaporization of alkyl compounds of zinc, selenium, cadmium, tellurium, and their equimolecular solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, Vol. 88, No. 3, pp. 365–371.

СИСТЕМИ $GdTi_{1-x}Sb_x$ ($T = Ni, Cu$)

Горяча М.М.^{1,2}, Ничипорук Г.П.¹, Серкіз Р.Я.¹, Пьоттген Р.², Заремба В.І.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, goryacha_muroslava@ukr.net

²Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера

Дослідження взаємодії компонентів у системах $GdTi_{1-x}Sb_x$ ($T = Ni, Cu$) проведено на зразках, отриманих методом електродугової плавки шихти компактних металів чистотою не менше 0,999 мас. частки основного компонента. Для встановлення фазового складу, відпалених при 873 К, зразків масиви дифракційних даних отримано з використанням дифрактометра ДРОН 2.0М, (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та камери Guinier Enraf-Nonius FR552 (Cu $K\alpha$ -випромінювання), а окремі зразки досліджено на скануючих електронних мікроскопах РЕММА-102-02 і Zeiss EVO MA10.

Згідно результатів фазового аналізу сплавів системи $GdNiIn_{1-x}Sb_x$ при 873 К встановлено відсутність розчинності стибію у сполуці $GdNiIn$ (СТ $ZrNiAl$, ПГ $P-62m$). Індій розчиняється в сполуці $GdNiSb$ (СТ $MgAgAs$, ПГ $F-43m$) з утворенням твердого розчину заміщення складу $GdNiSb_{1,0-0,7}In_{0-0,3}$ ($a = 0,63415(3) - 0,63149(7)$ нм). У межах $0,1 \leq x < 0,8$ у рівновазі з фазами вихідних структур існує фаза $GdNi_4In$ (СТ $MgCu_4Sn$). У зразках із високим вмістом стибію у рівновазі існують фази $GdNi(Sb,In)$ (СТ $MgAgAs$), $Gd(Ni,Sb)_2$ (СТ AlB_2), Ni_3Sb (СТ Cu_3Sn) і $Gd_3Ni_6Sb_5$ (СТ $Y_3Ni_6Sb_5$).

На рис. 1 зображено дифрактограми, а на рис. 2 – фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи $GdNiIn_{1-x}Sb_x$.

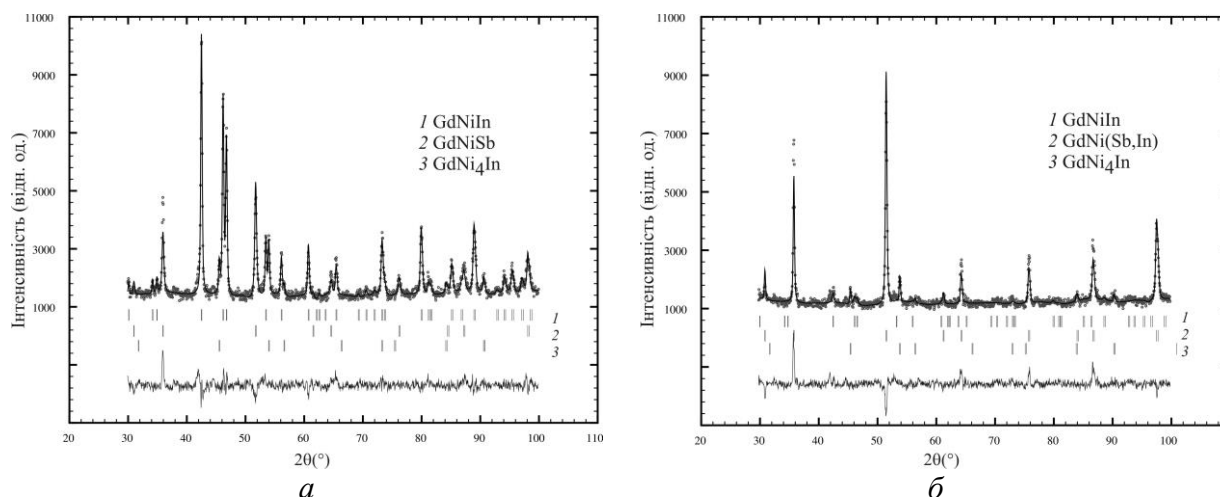


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницева (знизу) дифрактограми сплавів складів: $GdNiIn_{0,8}Sb_{0,2}$ (а) і $GdNiIn_{0,2}Sb_{0,8}$ (б) (дифрактометр ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання)

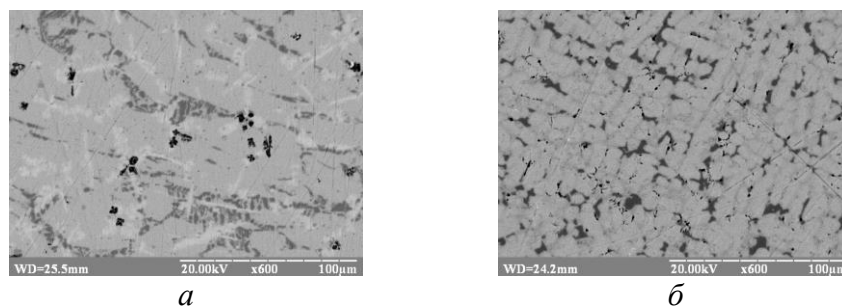


Рис. 2. Фотографії поверхонь шліфів сплавів системи $GdNiIn_{1-x}Sb_x$: а – $GdNiIn_{0,9}Sb_{0,1}$, б – $GdNiIn_{0,3}Sb_{0,7}$. (Електронний скануючий мікроскоп РЕММА-102-02)

У системі $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ розчинності стибію у сполучі GdCuIn не спостерігали. В області значного вмісту індію у рівновазі існують фази GdCuIn (СТ ZrNiAl), GdCu_2In (СТ MnCu_2Al) та GdSb (СТ NaCl). Зразки, багаті стибієм, окрім фази GdSb (СТ NaCl), містили незначні кількості фази GdCu_4In (СТ MgCu_4Sn). На рис. 3, 4 зображено дифрактограми та фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

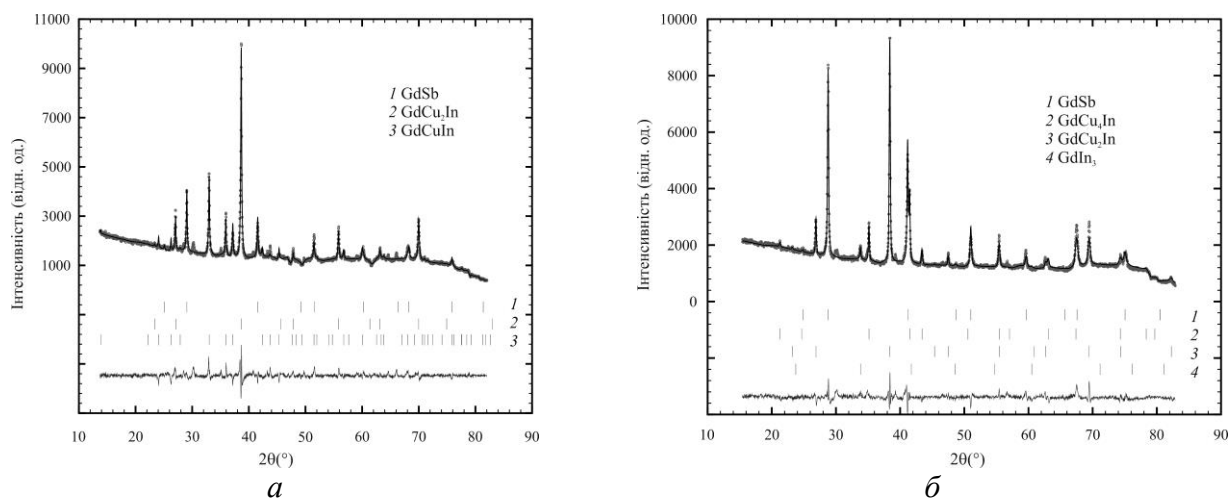


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницева (знизу) дифрактограми сплавів складів: $\text{GdCuIn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ (а) і $\text{GdCuIn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ (б) (камера Guinier Enraf-Nonius FR552, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання)

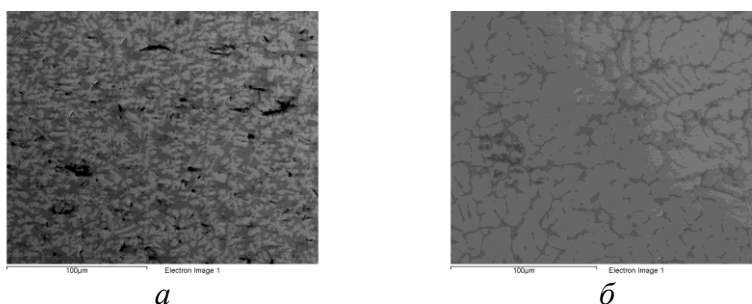


Рис. 4. Фотографії поверхонь шліфів сплавів системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
а – $\text{GdCuIn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$, б – $\text{GdCuIn}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$.
(Електронний скануючий мікроскоп Zeiss EVO MA10)

Одержані результати добре корелюють з результатами вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах $\text{Gd}-\{\text{Ni}, \text{Cu}\}-\{\text{In}, \text{Sb}\}$ [1-3], і є подібними до результатів взаємодії компонентів у системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ [4].

Частина роботи виконано в рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

1. Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R. et al. Rare Earth–Transition Metal–Indides // In: K.A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam, 2005. Vol. 34. –133 p.

2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A. et al. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in $\text{Gd}-\text{Ni}-\text{Sb}$ and $\text{Lu}-\text{Ni}-\text{Sb}$ ternary systems // J. Solid St. Chem. – 2016. – Vol. 239. – P. 145–152.

3. Sologub O. L., Salamakha P. S. Rare Earth – Antimony Systems // In: K. A. Gschneidner Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, Amsterdam, 2003. Vol. 33. –142 p.

4. Горяча М., Савчук І., Ничипорук Г. та ін. Системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sb}$) // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2018. – 59. – С. 67–75.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ТРАВЛЕННІ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ В РОЗЧИНАХ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ОКСАЛАТНА КИСЛОТА}$

Дубина Т.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, tanyadubyna17@ukr.net

Електрохімічні процеси є основою багатьох сучасних галузей промисловості та різних виробництв. Попередня обробка напівпровідникових матеріалів є невід'ємною частиною отримання усієї напівпровідникової техніки. Для отримання такої поверхні найчастіше використовують методи хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного (ХМП) полірування, які вимагають розробки та пошуку технологічних прийомів, що дозволять контролювати процеси обробки напівпровідникових матеріалів. Напівпровідники типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема CdTe та тверді розчини на його основі, перспективні для виготовлення детекторів рентгенівського та γ - випромінювання, найбільш широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектру. Хімічне полірування кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі проводиться переважно бром вмісними травниками, хоча вони мають ряд недоліків, серед яких високі швидкості травлення, токсичність, не універсальність.

Основними характеристиками детекторів рентгенівського і гамма випромінювання є ефективність збирання генеруючих носіїв і енергетична роздільна здатність приладу, які визначаються залишковими домішками і дефектами.

Оскільки серед напівпровідникових сполук важливе значення мають матеріали типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, серед яких особлива увага приділяється кадмій телуриду та твердим розчинам на його основі, то хімічна взаємодія цих напівпровідникових матеріалів з травниками досліджується з метою одержання полірованої поверхні високої якості. Для цього часто використовують розчини галогенів або сполуки на їх основі, оскільки при травленні ними утворюються добре розчинні у воді продукти реакції. Для хімічної обробки поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ використовують елементарний йод як окисник в тих випадках, коли необхідно знімати з поверхні кристалу невелику кількість матеріалу (тонкий шар зі швидкістю декілька мікрон за хвилину). Галогенвмісні травильні композиції використовуються для травлення різних напівпровідникових сполук як типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

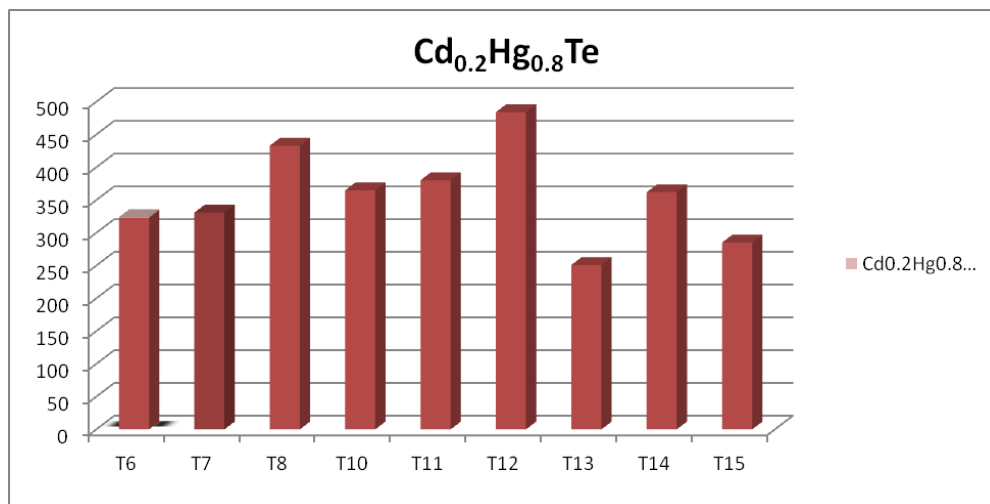
Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрібних систем на основі галогенідних кислот та різних окиснювачів для різноманітних обробок поверхні таких напівпровідникових сполук, як CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Найчастіше хімічне полірування проводиться саме бромвмісними травильними композиціями, незважаючи на їх токсичність та не універсальність. У зв'язку з майже відсутністю в літературних джерелах інформації щодо хімічної обробки монокристалів та плівок $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ вказаними травниками, є необхідність більш детально вивчити цей процес [1].

Для поліпшення якості травильних композицій зазвичай до їх складу додатково вводять третій компонент (органічний розчинник). Це дозволяє частково регулювати процес взаємодії вихідних компонентів травника, сприяє розчиненню броду, що виділяється, а також переводить у розчинну форму продукти взаємодії поверхні монокристалів з травильними сумішами[3].

В ході проведення експерименту було використано 9 розчинів (Т6, Т7, Т8, Т10, Т11, Т12, Т13, Т14, Т15) травильних композицій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{оксалатна кислота}$, кожен з яких взаємодіяв із напівпровідником $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (де $x = 0,2$). В результаті експерименту були зафіксовані значення електродного потенціалу для кожного із 9 розчинів за допомогою іонметра. Проаналізувавши всі дані, було обчислено середні значення для кожного із розчинів, що провзаємодіяв із напівпровідником $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$.

Розчин	T6	T7	T8	T10	T11	T12	T13	T14	T15
Серед. Значен. (в мВ)	322,9	330,8	432,9	364,8	380,2	484,2	250,8	361,9	285,1

Отримані результати в ході проведеного експерименту можна зобразити у вигляді графіку:



Найбільше середнє значення електродного потенціалу характерний для розчину T12, найменше – у T13. Усі значення електродного потенціалу – додатні значення, які змінювалися невеликими темпами на 1 або 2 одиниці.

Отже, для ефективного застосування хімічних методів обробки поверхні та достовірної інтерпретації одержаних результатів необхідне знання кінетичних закономірностей, механізму та характеру перебігу процесів хімічного розчинення напівпровідників, ролі основних компонентів травників, їх взаємодії. При цьому важливо розробляти травильні розчини, які можна застосовувати на різних етапах виготовлення підкладок лише змінюючи співвідношення компонентів травників. Розроблені травильні суміші повинні характеризуватися відповідною швидкістю хімічного розчинення матеріалу, висотою мікронерівностей полірованої поверхні та мінімальним забрудненням її компонентами хімічної взаємодії травника [3].

1. Денисюк Р.О. Взаємодія твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвмісними (I_2 — метанол, I_2 — диметилформамід) та іодвиділяючими (H_2O_2 — HI —розчинник) травильними композиціями: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.21 / Денисюк Роман Олександрович. — Ж., 2009. — 161 с.

2. Луфт Б.Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б.Д. Луфт, В.А. Перовощико, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин. — М.: Радио и связь, 1982. — 136 с.

3. Чайка М. В. Хімічне травлення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — HBr —ацетатна кислота / М. В. Чайка, З. Ф. Томашик, В. М. Томашик, Г. П. Маланич, Р. О. Денисюк // Науковий вісник Чернівецького університету. — 2018. — Вип. 805: Хімія. — С. 46–52.

**ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$,
($C_W = 0,01$ МОЛЬ/Л), $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ МОЛЬ/Л**

Дуванова Е.С., Поповська О.Ю., Радіо С.В., Розанцев Г.М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, e.ivantsova@donnu.edu.ua

Існує декілька способів синтезу ізополівольфраматів d-металів, проте найкращим є добування в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(\text{H}^+) / C(\text{WO}_4^{2-})$) водних розчинах. Даний метод синтезу досить простий, займає небагато часу і не потребує попередньої кристалізації солі лужного металу або амонію з ізополіаніоном. Якщо врахувати той факт, що області існування ізополіаніонів в підкисленому розчині WO_4^{2-} досить великі, то синтези можна проводити в широкому інтервалі рН розчину, який задається різною величиною Z . Проте не досліджено, як змінюються ці інтервали при введенні в розчин катіонів d-металів.

Тому в даній роботі вивчені взаємодії у водному розчині системи $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) – $\text{H}^+ / \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ методом рН-потенціометричного титрування. З цією метою готували вихідний розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Zn}} = 0,004167$ моль/л), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Ni}} = 0,004167$ моль/л) Na_2WO_4 ($C_W = 0,05$ моль/л), HNO_3 ($C_{\text{H}^+} = 0,05$ моль/л) за кислотності $Z = 1,00$, з якого відбирали аліквоту для титрування. Йонну силу $I = 0,10$ моль/л в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 М розчину KNO_3 (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,0 - 1,7$ і $Z = 1,0 - 0,86$ відповідно. З числа апробованих моделей у якості адекватної експерименту була обрана модель, в якій у зоні кислотності $Z = 1,00$ переважає частинка $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, а зі збільшенням кислотності з'являються протоновані форми паравольфрамат Б – аніону та метавольфрамат – аніони. Модель має низьке значення критеріальної функції (Criterion function) $\text{CF} = 45,05$, непоганий глобальний критерій адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} = 24,89 \ll \chi^2_{f, \alpha=0.05} = 52,19$. За константами утворення отриманими в моделі розраховані концентрації йонів у розчині, а їх мольні частки представлені у вигляді діаграми розподілення іонів (рис 1).

Була здійснена спроба виділити з розчину за кислотності $Z = 1,00$ сіль цинку (+2), що доводила б наявність аніона зі структурою Андерсона. З цією метою за кімнатної температури водний розчин натрію вольфрамату підкисляли нітратною кислотою ($Z = 1,00$) та додавали розчин суміші нітратів цинку (+2) та нікелю (+2) у мольному співвідношенні 1 : 1 при перемішуванні: $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = C(\text{HNO}_3) = 0,1$ моль/л; $C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = C(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,008335$ моль/л. В результаті утворився жовто-зелений осад. Хімічним аналізом було показано, що йому може відповідати молекулярна формула $\text{Zn}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. За положенням смуг поглинання в ІЧ-спектрі у складі солі ідентифіковано гетерополіаніон Андерсона – Еванса.

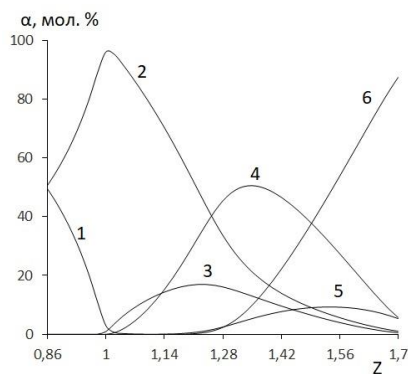


Рис. 1. Діаграма розподілення іонів в розчині, 1 – WO_4^{2-} , 2 – $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, 3 – $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 4 – $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, 5 – $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, 6 – $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{4-}$.

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

Ефимова И. В., Смирнова О. В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
г. Киев, 79osmi@gmail.com

Радикально-цепное окисление органических веществ кислородом в жидкой фазе широко распространено в природе и имеет большое значение в химической промышленности. В то же время процессы жидкофазного окисления нежелательны по причине ухудшения свойств органических материалов при хранении и эксплуатации. В этом случае возникает задача предотвращения процессов окисления, решение которой сводится к введению антиоксидантов в состав органического материала. Кроме того, протекание многих процессов жизнедеятельности биологических объектов являются свободнорадикальным окислением, параллельно с которым вырабатываются обладающие антиоксидантным действием вещества.

Среди природных антиоксидантов наиболее активным является аскорбиновая кислота (АК), способная обратимо окисляться в дегидроаскорбиновую кислоту [1], которые вместе представляют эффективную, обладающую высокой витаминной активностью окислительно-восстановительную систему. Несомненно участие аскорбиновой кислоты во многих процессах, протекающих в биологических объектах [2] (водный обмен, регуляция ферментативной активности, стимуляция реакций метаболизма).

Возросший интерес к АК как к лекарственному препарату обусловлен противовирусным, антибактериальным и противоопухолевым действием аскорбиновой кислоты и ее производных [3, 4]. Обнаружение антиканцерогенного действия АК стало причиной показания ее приема онкологическими больными в дозах более высоких, нежели физиологические [5]. Однако не доказана полная безопасность использования аскорбиновой кислоты в виде гипердоз (выше физиологических доз в 3–10 раз) и мегадоз (выше физиологических более чем в 10–100 раз). Более того, позднее обнаружилось негативное действие таких доз АК в терапии рака [6]. Подобное противоречие является следствием незнания природы процессов, протекающих в биообъектах, и полного механизма действия АК в них.

Причиной такого интереса к АК стало неполное представление особенностей протекания процессов с ее участием. Поэтому для оценки роли АК необходимо одновременное исследование всей редокс-системы аскорбиновой кислоты, включающей ее ионные и дегидроформы.

В данной работе изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола (ИПБ), для которого механизм и все элементарные стадии хорошо изучены [14]. В качестве реакционной среды использовали ацетонитрил (АН) и диметилсульфоксид (ДМСО), в которых хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

Для изучения антиоксидантных свойств АК была поставлена задача выяснить способность АК выполнять функции ингибитора в органической апротонной среде в процессах радикально-цепного окисления модельных субстратов и установить кинетические закономерности этих процессов.

Изучено окисление ИПБ инициированное АИБН в присутствии АК в разных растворителях. На полученных кинетических кривых, характеризующих процесс инициированного АИБН окисления ИПБ кислородом в присутствии АК в среде АН (рисунок 1 а) и ДМСО (рисунок 1 б), наблюдается ингибирующий эффект, величина периода индукции увеличивается с ростом концентрации АК в реакционных смесях. Замена растворителя приводит к значительному изменению величины периода индукции и практически не влияет на скорость реакции после выхода из него.

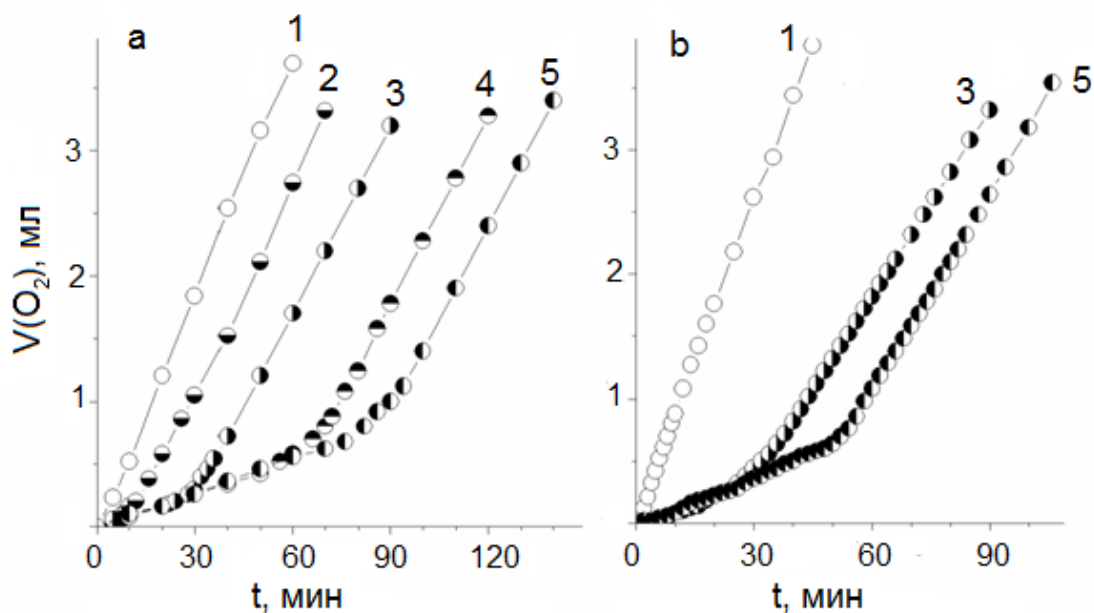


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола в среде АН (а) и ДМСО (б) в присутствии концентраций аскорбиновой кислоты: 1 - без АК; 2 – $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $4,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 – $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5 – $9,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л. [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [ИПБ] = 3,59 моль/л, 348 К.

Исследование процесса радикально-цепного окисления модельных систем АИБН – ИПБ – АН – АК и АИБН – ИПБ – ДМСО – АК при варьировании концентрации ингибитора показало, что не наблюдалось существенного влияния среды на скорость процесса окисления после выхода из периода индукции. Тем не менее, замена растворителя заметно повлияла на величину периода индукции (таблица 1).

Таблица 1 Значения величины периода индукции (τ) и скорости поглощения кислорода ($W_{[O]}$) после выхода из него в зависимости от концентрации аскорбиновой кислоты ([АК]) при окислении кумола в разных средах

[АК]·10 ³ , моль/л	τ , мин		$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	
	АН	О ДМС	АН	ДМСО
0	-	-	2,21±0,10	2,76±0,12
1,00	10	8	2,02±0,09	2,09±0,10
4,00	46	33	1,53±0,06	1,99±0,08
6,00	60	37	2,00±0,09	2,00±0,09
9,00	82	53	1,77±0,07	1,79±0,07
18,00	-	-	1,97±0,08	2,03±0,09

Примечание: [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [ИПБ] = 3,59 моль/л, 348 К.

Увеличение концентрации АК в системе АИБН – ИПБ – ДМСО – АК приводит к росту величины периода индукции, но не такому, как в случае системы АИБН – ИПБ – АН – АК. Причиной такой разницы в численных значениях величины периода индукции, наблюдаемого в данных системах, стали разные значения полярностей обоих растворителей. Как показано в таблице 2, увеличение величины периода индукции связано со снижением

полярности среды, которое получено в результате замены более полярного растворителя ДМСО на менее полярный растворитель АН. Таким образом, антиоксидантная активность АК в процессах радикально-цепного окисления зависит от полярности среды.

Таблица 2 Значения величины периода индукции (τ), скорости поглощения кислорода ($W_{[O]}$) после выхода из него и диэлектрической постоянной среды (ξ) для разных растворителей в процессе окисления кумола в присутствии аскорбиновой кислоты

Растворитель	ξ	τ , мин	$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль/(л·с)
АН	38	46	$1,53 \pm 0,06$
ДМСО	45	33	$1,99 \pm 0,08$

Примечание: $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[АК] = 4,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ИПБ] = 3,59$ моль/л.

Таким образом, изучено действие аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления кумола в гомофазных условиях в среде полярных апротонных растворителей ацетонитрила и диметилсульфоксида. Показано, что присутствием аскорбиновой кислоты обусловлено наличие индукционного эффекта в процессах инициированного окисления кумола. Величина периода индукции растет с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты в реакционной смеси. Кроме того, показано, что с увеличением полярности растворителя наблюдается уменьшение величины периода индукции при постоянной концентрации ингибитора. Установлена зависимость величины периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты в исследуемых системах. Получены концентрационные зависимости кинетических параметров ингибированного аскорбиновой кислотой окисления кумола в разных апротонных средах.

1. Sen C.K. Handbook of oxidants and antioxidants in exercise [Text] / C.K. Sen, L. Packer, O.O.P. Hanninen – Elsevier Science B.V., 2000. – 1207 p.
2. Ascorbic acid enhances ironinduced ferritin translation in human leukemia and hepatoma cells [Text] / I. Toth, J.T. Roger, J.A. McPhee [et al] // J. Biol. Chem. – 1995. - Vol. 270. – P. 2846–2852.
3. Chemoprevention of precancerous gastric lesions with antioxidant vitamin supplementation: a randomized trial in a high-risk population [Text] / M. Plummer, J. Vivas, G. Lopez [et al] // J. Natl. Cancer. Inst. – 2007. - Vol. 99. – P. 101–103.
4. Kikas T. Chemical Plume Tracking. 3. Ascorbic Acid: A Biologically Relevant Marker [Text] / T. Kikas, H. Ishida, J. Janata // Anal. Chem. – 2002. - Vol. 74. – P. 3605-3610.
5. Fenoglio I. Possible role of ascorbic acid in the oxidative damage induced by inhaled crystalline silica particles [Text] / I. Fenoglio, G. Martra, S. Coluccia, B. Fubini // Chem. Res. Toxicol. - 2000. - Vol. 13. – P. 971-975.
6. Patil B. S. Bioactive compounds: historical perspectives, opportunities, and challenges [Text] / B. S. Patil, G. K. Jayaprakasha, K.N.C. Murthy, A. Vikram // J. Agric. Food. Chem. - 2009. - Vol. 57. – P. 8142–8160.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ БОКОВОЙ ЦЕПИ НА СОРБЦИЮ АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ КАТИОНИТОМ

Каранкевич Е.Г., Сушиц А.Г., Куваева З.И.

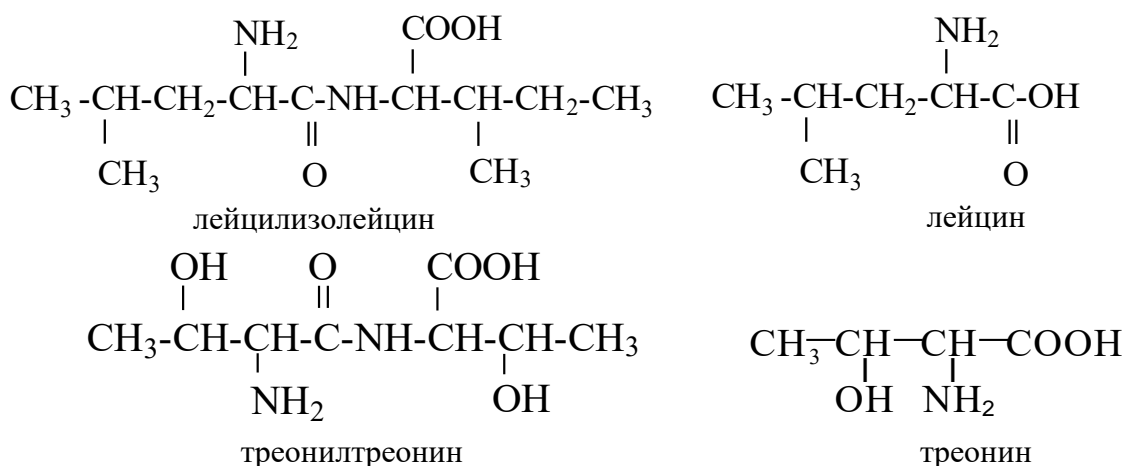
Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии
НАН Беларуси», extract@ifoch.bas-net.by

Дипептиды ввиду своей высокой биологической активности часто используются в качестве лекарственных средств. Синтетические способы получения дипептидов предусматривают обязательный этап выделения и очистки их из среды органического синтеза, в связи с этим актуальным является поиск оптимальных методов выделения и очистки дипептидов и получения их в виде фармакопейных субстанций. Перспективными методами очистки дипептидов являются сорбционные технологии с использованием ионообменных сорбентов [1,2]. Молекулы дипептидов состоят из двух остатков аминокислот и содержат, подобно аминокислотам, амино- и карбоксильную группу, которые разделены амидной (пептидной связью). Ввиду подобия функциональных групп, дипептиды могут проявлять схожие с аминокислотами физико-химические свойства, определяющие их сорбционные характеристики.

Целью данного исследования является сравнительное изучение сорбции дипептидов, проявляющих биологическую активность, и их мономерных аминокислот катионитом.

В качестве объектов исследования были выбраны пептиды – лейцилизололейцин (Leu-Ile), треонилтреонин (Thr-Thr) и соответствующие им аминокислоты лейцин (Leu) и треонин (Thr). В работе были использованы дипептиды производства ИФОХ НАН Беларуси, с содержанием основного вещества 99,7%. Аминокислоты производства Sigma-Aldrich (степени чистоты 99,5 %). Чистоту образцов аминокислот и дипептидов определяли методом потенциометрического неводного титрования и ВЭЖХ.

Строение молекул изучаемых дипептидов и аминокислот приведено ниже совместно с аминокислотами, которые являются их исходными соединениями:



Изучение сорбции проводили методом переменных концентраций с фиксированным объемом раствора и массой ионита в соотношении 100/1 (мл раствора /г сухого ионита) при температуре 20±0.5°C и периодическом перемешивании. Приготовленные растворы аминокислоты и дипептида имели нейтральное значение pH 6÷7, отклонения pH равновесных растворов не превышали ±0,1 единицы pH. По истечении 48 часов – времени, достаточного для достижения равновесия, отбирали пробу на анализ.

В качестве сорбента использовали ионит катионообменного типа КУ-2-8 в H⁺-форме. Ионит к работе готовили по стандартным методикам. Обменная емкость катионита КУ-2-8 по иону Na⁺ составила 4,5 мг-экв/г. Сорбционную емкость ионита по аминокислоте или пептиду определяли при указанных выше температуре и объемно-весовых соотношениях

водной фазы и ионита после достижения равновесия в системе при максимальном значении $C_{исх}$, которое определялось растворимостью аминокислоты или пептида.

Полученные изотермы сорбции дипептидов Leu-Ile и Thr-Thr совместно с аминокислотами Leu и Thr при использовании катионита показаны на рисунке 1.

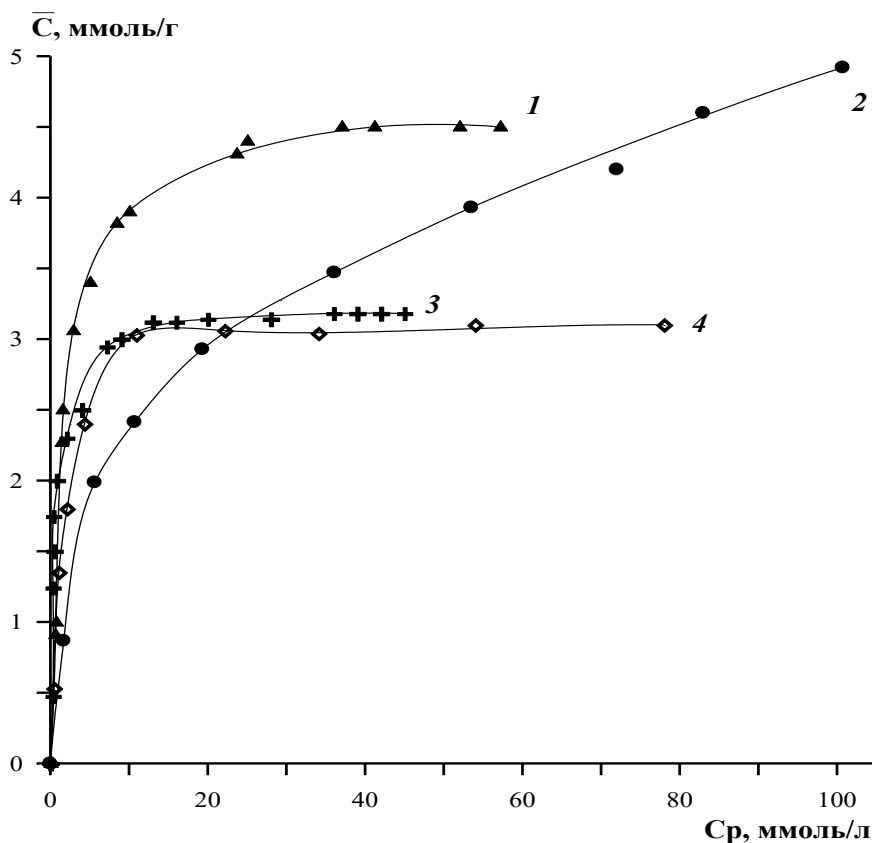
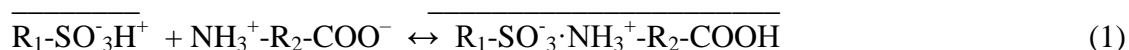


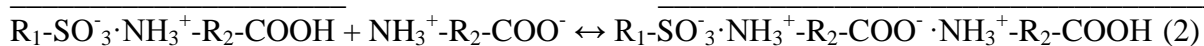
Рисунок 1. Сорбция на КУ-2-8: 1 – Leu, 2 – Thr, 3 – Leu-Ile, 4 – Thr-Thr.

Взаимодействие с КУ-2-8 может проходить за счет взаимодействия аминогруппы сорбата с сульфогруппой ионита по схеме (1).



где чертой обозначена фаза сорбента; R_1 – углеводородный радикал сорбента; R_2 – оставшаяся часть молекулы дипептида или аминокислоты.

Изотермы сорбции Leu и дипептидов выходят на плато, их концентрация в фазе сорбента не превышает его обменную емкость. Следует отметить, что максимальная степень заполнения фазы КУ-2-8 дипептидами практически одинакова и составляет $\bar{C}_{Thr-Thr}=3,10$ ммоль/г; $\bar{C}_{Leu-Ile}=3,18$ ммоль/г. Наблюдается полное насыщение фазы сорбента лейцином, в то время как изотерма сорбции Thr не достигает постоянной величины \bar{C} и наблюдается сверхэквивалентная сорбция. Установлено, что сорбционная емкость по треонину для КУ-2-8 составила 9,07 ммоль/г. Сверхэквивалентная сорбция Thr может проходить за счет сорбат-сорбатного взаимодействия. Это взаимодействие может осуществляться, как по механизму взаимодействия карбоксильной группы сорбированной аминокислоты с аминогруппой Thr, находящегося в растворе (уравнение 2), так и за счет возможного образования водородных связей, в том числе и с участием гидрофильных групп бокового радикала Thr [3].



Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии гидрофильности бокового радикала аминокислоты на величину ее сорбции катионитом КУ-2-8. Сорбция Leu, имеющего гидрофобный углеводородный радикал выше, чем гидрофильного Thr, однако при увеличении C_p , для треонина возможна сверхэквивалентная сорбция.

В отношении сорбции дипептидов, напротив, присутствие двух дополнительных гидрофильных OH-групп в молекуле Thr-Thr практически не влияет на вид изотермы по сравнению с Leu-Ile. В данном случае можно говорить об уменьшении влияния гидрофильности/гидрофобности боковых радикалов аминокислот, входящих в состав дипептида, на их сорбцию в присутствии амидной группы.

В таблице (1) представлены значения коэффициентов разделения аминокислот и дипептидов(D) и их соотношение ($D_{Leu/Thr}$; $D_{Leu-Ile/Thr-Thr}$) при различных значениях их равновесных концентраций (C_p):

Таблица 1.

C_p , ммоль/л	аминокислота	D	$D_{Leu/Thr}$	пептид	D	$D_{Leu-Ile/Thr-Thr}$
3,16	Leu	933,25	2,45	Leu-Ile	741,31	1,41
	Thr	380,19		Thr-Thr	660,69	
5,0	Leu	691,83	2,29	Leu-Ile	524,81	1,17
	Thr	302,0		Thr-Thr	446,68	
10,0	Leu	389,05	2,04	Leu-Ile	269,15	1,07
	Thr	190,55		Thr-Thr	251,19	

Различия в величинах D для изученных дипептидов не значительны ($D_{Leu-Ile/Thr-Thr} = 1,21 \pm 0,13$) в то время как для гидрофобного Leu и гидрофильного Thr наблюдаются существенные отличия в величинах D ($D_{Leu/Thr} = 2,26 \pm 0,14$), что указывает на существенное влияние строения бокового радикала аминокислоты на их взаимодействие с активными группами ионитов. Для дипептидов влияние наличия дополнительных гидрофильных групп в структуре молекулы на сорбцию менее выражено, что может быть обусловлено разделением amino- и карбоксильной группы пептидной связью и стабилизацией их зарядов, а также возможными стерическими препятствиями.

1. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионнообменная сорбция биологически активных веществ. – С.-Петербург.: Изд. С.-Петербург. ун-та. 2008. – 154 с.

2. Zeng W.-C., Zhang W.-H., He Q., Shi B. Purification and characterization of a novel antioxidant peptide from bovine hair hydrolysates.// Process Biochemistry. 2015. V. 50, №6. P.948–954.

3. Куваева З.И., Каранкевич Е.Г., Рудаковская Е.Б., Булыга Д.М. Сорбция треонилтреонина и треонина ионнообменными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. -2016. - Т.16, №6. - С. 280-288.

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$

Козак В.С., Іващенко І.А., Олексюк І.Д.

Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки, kozakvalia11@ukr.net

Для дослідження системи $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ проводили синтез зразків з простих речовини Cu, In, Se та бінарної CuI. Максимальна температура синтезу становила 1270 K з витримкою 48 годин. Далі охолоджувалися до 770 K з швидкістю 20 °C/год з витримкою 300 годин. Після чого проводилося загартування зразків в 20%-ний водний розчин NaCl. Отримані взірці досліджували методами РФА та ДТА. Рентгенофазовий аналіз проводився за дифрактограмами знятими на приладі ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$, $2\Theta = 10 - 70^\circ$, крок сканування – 0,05°, експозиція 4 с. Запис кривих ДТА проводився з використанням Pt/Pt-Rh комбінованої термопари на установці, що складається з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця НЗ07-1 ХУ.

Сполука CuI проіндексована у кубічній сингонії, пр. гр. $F-43m$, $a = 6,0488(5)$ нм, що узгоджується з [1], In_2Se_3 – в гексагональній сингонії пр.гр. $P6_3$, $a = 0,7111(7)$ нм, $c = 1,934(3)$ нм, що узгоджується з [2]. За результатами ДТА побудована діаграма стану системи $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ (рис.1). В даній системі проходить два нонваріантних процеси за участю рідини: при 1098K $\text{Le}_5 \leftrightarrow \alpha + \gamma$, де α – тверді розчини на основі 1- ВТМ In_2Se_3 , γ -тверді розчини на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ та при 1048K $\text{Lp}_3 + \gamma \leftrightarrow \beta$. Протяжність β -твердих розчинів при цій температурі становить 20 мол.% In_2Se_3 . В підсолідусній області проходить два нонваріантних евтектоїдних процеси, обумовлені існуванням поліморфних перетворень In_2Se_3 : при 1008K $\alpha \leftrightarrow \delta + \gamma$ та при 903K $\delta \leftrightarrow \epsilon + \gamma$. Сполука $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ плавиться конгруентно при температурі 1213K і при 770K володіє областю гомогенності яка становить ~15 мол.%. та кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $F-43m$, $a = 0,5781(1)$ нм, що узгоджується з [3].

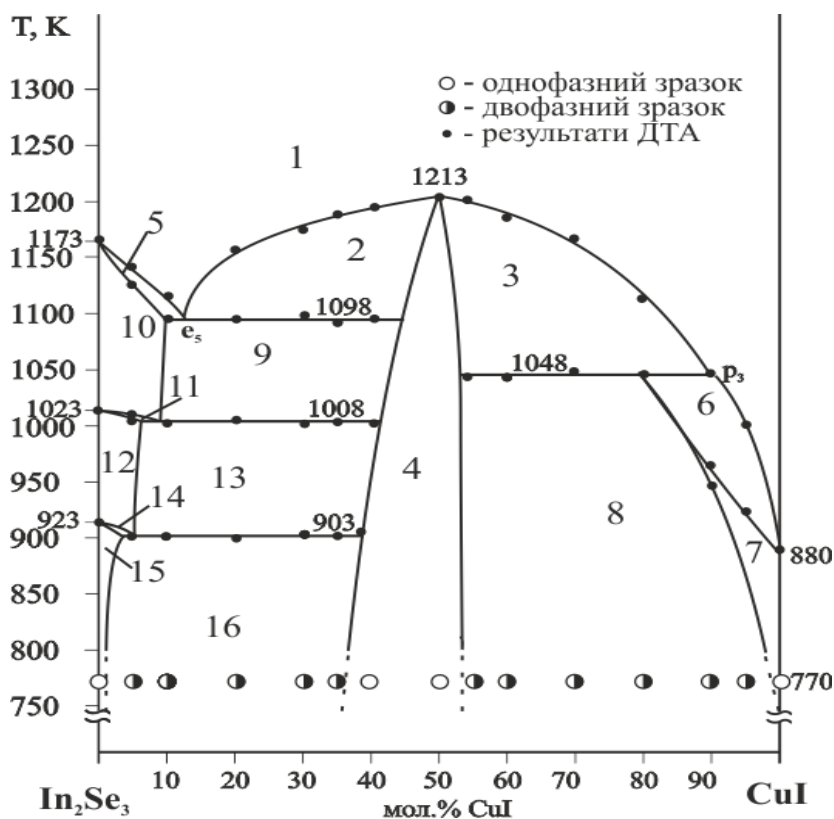


Рис.1. Діаграма стану системи $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$: 1 – L, 2 – L + γ , 3 – L + γ , 4 – γ , 5 – L + α , 6 – L + β , 7 – β , 8 – $\beta + \gamma$, 9 – $\alpha + \gamma$, 10 – α , 11 – $\alpha + \delta$, 12 – δ , 13 – $\delta + \gamma$, 14 – $\delta + \epsilon$, 15 – ϵ , 16 – $\epsilon + \gamma$.

Таким чином вперше досліджена халькогенгалогенідна система, в якій встановили існування тетрарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $F-43m$, $a = 0,5781(1)$ нм і утворює з вихідними компонентами тверді розчини.

1. Adipranoto D.S. Structure-property relationships of fast copper ion conductor cubic CuI .// Adipranoto D.S., Shikanai F., Yonemura M., Mori K., Park J.G., Itoh K., Kamiyama T.// Solid State Ionics. – 2009. – № 180. – С. 492-496с.

2. Likforman A. Structure cristalline du seleniure d'indium In_2Se_3 / Likforman A., Carre D., Hillel R.// Kristallografiya. – 1960. – №5. – С. 704-710.

3. Range K.J. Hochdrucksysteme quaternaerer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{A}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}=\text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)./Range K.J., Huebner H.J., Teil B.//Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1983. №-38. – С. 155 -160.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ $\text{Lu}-\text{V}-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}$ ПРИ 870 К

Коник М.Б., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Серкіз Р.Я.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, mariya.konyk@lnu.edu.ua

Дослідження діаграм фазових рівноваг потрійних систем на основі рідкісноземельних металів (R) за участю перехідних металів (M) і p -елементів ($\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) систематично проводяться на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Значна частка цих досліджень припадає на системи $R-M-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}$ для $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ [1–3]. Аналітичний огляд літератури вказує, що відомості про вивчення потрійних систем з ванадієм є незначними. В повному концентраційному інтервалі досліджено взаємодію компонентів у системах $\{\text{Gd}, \text{Er}\}-\text{V}-\text{Sn}$ при 870 К [4], яка характеризується утворенням однієї тернарної сполуки стехіометричного складу RV_6Sn_6 (структурний тип SmMn_6Sn_6). Ізоструктурні сполуки зі структурою типу SmMn_6Sn_6 були знайдені також з $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ і Lu , тоді як станід YV_6Sn_6 кристалізується в структурному типі HfFe_6Ge_6 [4]. Серед систем $R-\text{V}-\text{Ge}$ діаграма фазових рівноваг побудована лише для системи $\text{Y}-\text{V}-\text{Ge}$ за температури 870 К і встановлено утворення тернарної сполуки $\text{YV}_{0,16}\text{Ge}_{1,54}$ зі структурою типу CeNiSi_2 [5]. Про дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей інтерметалідів RVGe_3 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) зі структурою типу перовскіту BaNiO_3 повідомляється у праці [6]. Мета нашого дослідження – продовження вивчення взаємодії рідкісноземельних металів, ванадію з германієм і станумом.

Сплави для дослідження виготовлені методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером на мідному водоохолоджуваному поді. Для кращої гомогенізації зразки переплавлялись двічі. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1%. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалі при 870 К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 ($\text{Fe } K\alpha$ -випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (використані K - і L -спектральні лінії). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P ($\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів і теоретичних дифрактограм проводився з використанням комплексу програм WinCSD. Для розрахунку методом Рітвельда використовували комплекс програм *Fullprof Suite*.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Lu–V–Ge при 870 К побудовано на основі рентгенівських порошкових та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів 30 виготовлених подвійних і потрійних сплавів. Результати ЕДРС аналізу окремих сплавів приведені в таблиці 1. На основі бінарного германіду Lu_5Ge_3 (структурний тип Mn_5Si_3) встановлено утворення твердого розчину заміщення вздовж ізоконцентрати 62 ат. % Lu до вмісту 6 ат. % V ($a=0,82522(9)$, $c = 0,6171(2)$ нм для зразка $\text{Lu}_{62}\text{V}_6\text{Ge}_{32}$). Тернарна фаза $\text{LuV}_{0,15}\text{Ge}_2$, яка є граничним складом твердого розчину включення атомів ванадію у тетрагонально-антипризматичні пустоти структури бінарного германіду LuGe_2 (структурний тип ZrSi_2), кристалізується у структурному типі CeNiSi_2 (просторова група $Cmcm$, $a=0,40210(4)$, $b=1,5661(1)$, $c=0,38876(3)$ нм).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–V–Sn при 870 К побудований на основі рентгенофазового і енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів 29 виготовлених подвійних і потрійних сплавів. Результати ЕДРС аналізу окремих сплавів приведені в таблиці 1. За використаних у нашій роботі умов дослідження в системі утворюється одна тернарна сполука LuV_6Sn_6 , яка кристалізується в структурному типі SmMn_6Sn_6 (просторова група $P6/mmm$, $a=0,5503(2)$, $c=0,9171(4)$ нм). Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Lu–Sn і V–Sn не перевищує 1-2 ат. %.

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів систем Lu–V–{Ge, Sn} за результатами ЕДРС аналізу

Фаза / Вміст компонента	Lu, ат. %	V, ат. %	Ge, ат. %	Фаза / Вміст компонента	Lu, ат. %	V, ат. %	Sn, ат. %
$\text{Lu}_5\text{V}_{70}\text{Ge}_{25}$				$\text{Lu}_{40}\text{V}_{40}\text{Sn}_{20}$			
V_3Ge		76,17	23,83	Lu_5Sn_3	63,23		36,77
$\text{Lu}_5\text{V}_x\text{Ge}_{3-x}$	63,23	4,02	32,75	(Lu)	99,98		
$\text{Lu}_{60}\text{V}_{10}\text{Ge}_{30}$				(V)		99,99	
$\text{Lu}_5\text{V}_x\text{Ge}_{3-x}$	62,55	5,74	31,71	$\text{Lu}_{30}\text{V}_{35}\text{Sn}_{35}$			
(V)		99,98		$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	53,19		46,81
(Lu)	99,96			Lu_5Sn_3	62,45		37,55
$\text{Lu}_{30}\text{V}_{30}\text{Ge}_{40}$				V_3Sn		74,26	25,74
$\text{Lu}_{11}\text{Ge}_{10}$	54,87		45,13	$\text{Lu}_{20}\text{V}_{40}\text{Sn}_{40}$			
$\text{Lu}_5\text{V}_x\text{Ge}_{3-x}$	62,45	3,78	33,77	$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	54,08		45,92
V_3Ge		74,77	25,23	V_3Sn		76,56	23,44
$\text{Lu}_9\text{V}_{44}\text{Ge}_{47}$				LuSn_2	34,47		65,53
V_{11}Ge_8		56,97	43,03	$\text{Lu}_5\text{V}_{50}\text{Sn}_{45}$			
V_5Ge_3		63,56	36,44	V_3Sn		73,47	26,53
LuV_xGe_2	31,87	4,86	63,27	LuV_6Sn_6	8,21	45,43	46,36
$\text{Lu}_{25}\text{V}_{25}\text{Ge}_{50}$				VSn_2		34,23	65,77
LuV_xGe_2	31,61	4,94	63,45	$\text{Lu}_{30}\text{V}_5\text{Sn}_{65}$			
$\text{LuGe}_{1,5}$	58,21		41,79	LuSn_2	34,66		65,34
V_5Ge_3		64,03	36,17	V_3Sn		73,30	26,70
$\text{Lu}_{32}\text{V}_{10}\text{Ge}_{58}$				LuV_6Sn_6	7,87	45,57	46,56
LuV_xGe_2	31,74	4,88	63,38	$\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Sn}_{60}$			
$\text{LuGe}_{1,5}$	58,25		41,75	LuSn_2	33,87		66,13
V_5Ge_3		63,83	36,17	LuV_6Sn_6	8,18	46,06	45,76
$\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Ge}_{60}$				(Sn)			99,97
LuV_xGe_2	31,62	4,91	63,47				
V_{11}Ge_8		56,83	43,17				
(Ge)			99,98				

Аналіз виконаного експериментального дослідження систем Lu–V–Ge і Lu–V–Sn за температури 870 К засвідчив значний вплив природи *p*-елемента на взаємодію з лутецієм і ванадієм. Подібно до систем *R–M–Sn*, де *M* = Mn, Fe і Co, системи *R–V–Sn* (*R* = Gd, Er, Lu) характеризуються утворенням тернарних інтерметалідів *RV₆Sn₆*, які кристалізуються в структурних типах *SmMn₆Sn₆* (просторова група *P6/mmm*, *R* = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) і *HfFe₆Ge₆* (просторова група *P6/mmm*, *R*=Y) [5]. На відміну від систем зі Sn германіди стехіометричного складу *RM₆Ge₆* утворюються в системах з *M* = Cr, Mn, Fe і Co, тоді як у системах *R–V–Ge* не виявлені. Особливістю систем *R–M–Ge* для *M* = Mn, Fe, Co, Ni є утворення сполук *RM_{1-x}Ge₂*, які належать до структурного типу *CeNiSi₂* (просторова група *Cmcm*) [7]. У системах {Y, Lu}–V–Ge ця тенденція зберігається. Утворення твердих розчинів включення на основі бінарних сполук *RSn₂* (*R* = Gd–Lu) зі структурою типу *ZrSi₂* спостерігається для більшості вивчених систем *R–M–Sn*, де *M*=Fe, Co, Ni і Cu [2, 3, 8, 9]. У випадку систем *R–V–Sn* розчинність V в бінарних сполуках *RSn₂* не перевищує ~2 ат. %, що може бути обумовлено більшим атомним радіусом V (*r_v*=0,134 нм) порівняно з Fe, Co, Ni, Cu.

1. Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I., In: Gschneidner K. A. et al (Eds.), Ternary rare-earth germanium systems, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 27, The Netherlands, Amsterdam, 1999, P. 1–223.

2. Skolozdra R.V., in: K.A. Gschneidner, Jr., L.Eyring (Eds.), Stannides of rare-earth and transition metals, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 24, North-Holland, Amsterdam, 1997, P.399-517.

3. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 224 с.

4. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V.V., Demchenko P., Stadnyshyn M., Konyk M. Peculiarities of component interaction in {Gd, Er}–V–Sn ternary systems at 870 K and crystal structure of *RV₆Sn₆* stannides // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 8862–8869.

5. Коник М., Ромака Л., Стадник Ю., Ромака В.В., Серкіз Р. Взаємодія компонентів у системах Y–{V, Fe}–Ge при 870 К // Вісник Львів. унів. Серія хім. – 2018. – Вип.59 (1). – С. 11–20.

6. Bie H., Mar A. Structure and magnetic properties of hexagonal perovskite-type rare-earth vanadium germanides *REVGe₃* (RE=La–Nd) // J. Mater. Chem. – 2009 – V. 19. – P. 6225–6230.

7. Pecharsky V.K., Mruz O.Ya., Konyk M.B., et al. Crystal chemistry of ternary germanides *RM_{1-x}Ge₂* (1>*x*>0) // J. Structural Chemistry. – 1989. – Vol. 30. – N 5. – P. 96–101

8. Ромака Л., Коник М., Ромака В.В., Стадник Ю. Фазові рівноваги в системі Ce–Co–Sn при 770 К // Вісник Львів. унів. Серія хім. – 2018. – Вип. 59. – С. 28–35.

9. Ромака Л.П., Романів І.М., Ромака В.В., Коник М.Б., Горинь А.М., Стадник Ю.В. Ізотермічний переріз потрійної системи Ho–Cu–Sn при 670 К // Фіз. хім. тв. тіла. – 2018. – Т. 19 – № 2. – С. 139–146.

ВПЛИВ ДОБАВОК ТИТАНУ ТА ГАФНІЮ НА АКТИВНІСТЬ WC-КАТОДІВ ПРИ ВИДІЛЕННІ ВОДНЮ З КИСЛОГО РОЗЧИНУ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
kutsyi@ionc.kiev.ua

Для зниження затрат електроенергії при катодному виділенні водню з розчинів електролітів необхідні електроди з високою каталітичною активністю в цьому електродному процесі та з високорозвиненою поверхнею. Каталітичні властивості карбиду вольфраму в реакціях розряду-іонізації водню активно вивчаються з кінця 60-х років минулого століття. В роботі [1] показано, що адсорбція водню на карбіді вольфраму менша, а струм обміну розряду-іонізації водню нижчий, ніж на платині. Активність біля 40 металоподібних тугоплавких сполук в реакції іонізації водню в кислих розчинах досліджено в роботі [2] і показано, що лише карбід вольфраму проявляє значну каталітичну активність в цій реакції.

Одним із шляхів створення електродів з високорозвиненою поверхнею є спікання дрібнодисперсних порошків електродного матеріалу. В даній роботі окрім електродів з чистого порошку монокарбиду вольфраму виготовлені та випробувані електроди на основі карбиду вольфраму з добавками порошків титану та гафнію. Середні розміри зерен використаних порошків, виміряні за допомогою лазерного мікроаналізатора SK, складалі: WC – 6.0 мкм, Ti – 64.5 мкм, Hf – 17.6 мкм.

Спосіб виготовлення електродів на основі порошку монокарбиду вольфраму полягав в наступному. Вихідний порошок WC змішували з добавкою порошку металу-модифікатора та з 3 % водним розчином полівінілового спирта (ПВС). Одержану сметаноподібну суміш наносили на плетену нікелеву сітку. Далі електроди сушили в сушильній шафі протягом 5 годин при температурі 200-250 °C і спікали у вертикальній термопечі в атмосфері аргону протягом 2-5 годин при температурі 900-1350 °C. Висушування протягом 5 годин при 200-250 °C забезпечувало наступне спікання нанесеної суміші без розтріскування матеріалу. Товщина електродів після спікання складала 0.70 ± 0.02 мм. Розроблений спосіб виготовлення електродів на основі порошку карбиду вольфраму для катодного виділення водню з води захищений патентом на корисну модель [3].

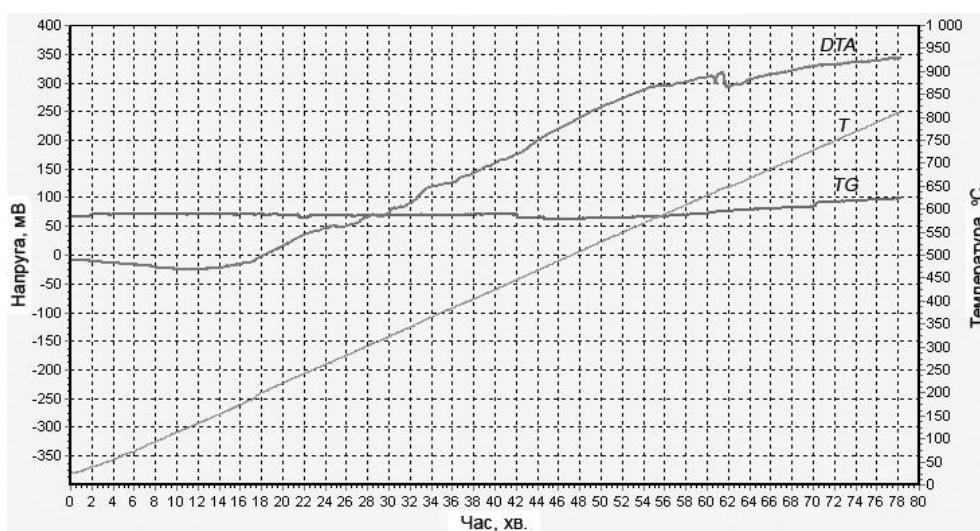


Рис. 1. Результати термічного аналізу порошку монокарбиду вольфраму (швидкість нагрівання 10 град./хв.).

За допомогою диференціального термічного та диференціального термогравіметричного аналізу (ДТА-ДТГ) на дериватографі Q1500D було встановлено, що окиснення порошку WC при нагріванні на повітрі до вищого оксиду вольфраму WO_3 починається лише при

445 °С (див. рис. 1). Такі результати узгоджуються з даними роботи [4]. Основну кількість вологи суміш порошку WC з водним розчином ПВС втрачає при температурі 95 °С, а при нагріванні в інтервалі температур 220-230 °С волога втрачається повністю. Отже вибраний діапазон температур висушування суміші порошків металів з водним розчином ПВС є обґрунтованим, оскільки при такій температурі практично повністю видаляється вода із суміші, однак окиснення карбіду вольфраму не відбувається.

Кінетику виділення водню на описаних вище електродах дослідили шляхом одержання на них повільних потенціодинамічних (2 мВ/с) катодних поляризаційних кривих в 1 М розчині H_2SO_4 в діапазоні температур 25-70 °С. З приведених на рис. 2 експериментальних поляризаційних кривих катодного виділення водню на таких електродах слідує, що підвищення температури приводило до значного зниження електродної перенапруги на електродах як з добавкою титану, так і з добавкою гафнію.

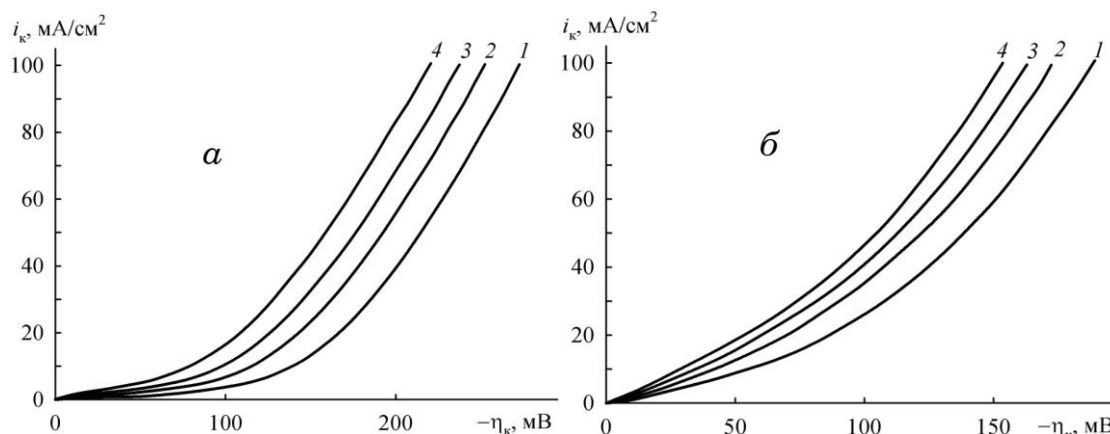


Рис. 2. Поляризаційні криві катодного виділення водню на електродах на основі карбіду вольфраму з добавкою титану (10 мас.%) (а) та з добавкою гафнію (10 мас.%) (б) з 1 М розчину H_2SO_4 при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

Для визначення кінетичних параметрів катодного виділення водню на досліджених карбідних електродах з добавками титану та гафнію з кислого розчину представили експериментальні поляризаційні криві в тафелевих координатах (див. рис. 3).

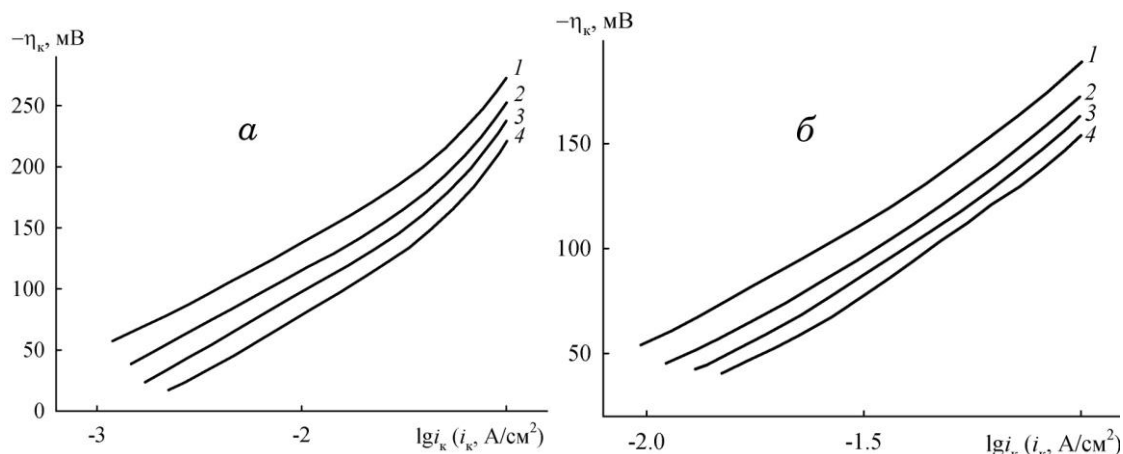


Рис. 3. Тафелеві залежності виділення водню на електродах на основі карбіду вольфраму з добавкою титану (10 мас.%) (а) та з добавкою гафнію (10 мас.%) (б) з 1 М розчину H_2SO_4 при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

Одержані значення перенапруги виділення водню, струму обміну, тафелевих коефіцієнтів a та b , а також реальної енергії активації, розрахованої за температурними

залежностями струму обміну, приведені в таблиці. Видно, що модифікування катода на основі порошку WC добавками титана або гафнію привело до значного зниження перенапруги виділення водню з розчину кислоти. Особливо ефективним виявилось введення в порошок WC добавки гафнію. Отже спечені матеріали на основі порошку монокарбіду вольфраму з добавками титана або гафнію є перспективним катодними матеріалами для одержання водню шляхом електролізу розчину сірчаної кислоти.

Таблиця. Кінетичні параметри виділення водню на катодах на основі WC з добавкою титана (10 мас.%) та гафнію (10 мас.%) з 1 М розчину H₂SO₄

Катод	$t, ^\circ\text{C}$	$-\eta^*, \text{В}$	$-a, \text{В}$	$-b, \text{В}$	$i_0, \text{А/см}^2$	$A_0, \text{кДж/моль}$
WC	25	0.260	0.334	0.076	$4.05 \cdot 10^{-5}$	84.7
	40	0.253	0.381	0.108	$2.99 \cdot 10^{-4}$	
	55	0.234	0.403	0.137	$1.14 \cdot 10^{-3}$	
	70	0.169	0.394	0.175	$5.62 \cdot 10^{-3}$	
WC + Ti	25	0.214	0.318	0.090	$2.93 \cdot 10^{-4}$	32.7
	40	0.192	0.301	0.093	$5.67 \cdot 10^{-4}$	
	55	0.177	0.292	0.097	$9.90 \cdot 10^{-4}$	
	70	0.159	0.282	0.102	$1.67 \cdot 10^{-3}$	
WC + Hf	25	0.138	0.232	0.086	$2.07 \cdot 10^{-3}$	20.6
	40	0.123	0.228	0.092	$3.42 \cdot 10^{-3}$	
	55	0.113	0.230	0.099	$4.70 \cdot 10^{-3}$	
	70	0.105	0.236	0.107	$6.23 \cdot 10^{-3}$	

* При густині струму 100 мА/см².

Одержані значення кутового тафелевого коефіцієнта та реальної енергії активації при катодному виділенні водню на досліджених електродах на основі порошку WC, в тому числі, з добавками титану та гафнію, дають підстави стверджувати, що механізм виділення водню на таких електродах з розчину сірчаної кислоти однаковий і включає послідовне протікання реакцій Фольмера та Тафеля або Фольмера та Гейровського. Швидкість електродного процесу визначається швидкістю реакції Фольмера.

Дослідження морфології поверхні випробуваних електродів за допомогою електронного мікроскопа показали, що поверхня електродів до та після поляризаційних вимірювань була практично однаковою. Отже досліджені карбідні електроди були механічно та корозійно стійкими. Вони не руйнувались під час катодного виділення на них водню, про що свідчила, зокрема, відсутність зерен карбіду на дні електрохімічної комірки, в якій проводились поляризаційні вимірювання.

Таким чином, застосований спосіб виготовлення електродів на основі порошку монокарбіду вольфраму дає можливість одержувати механічно і корозійно стійкі електроди, придатні для катодного виділення на них водню з розчину сірчаної кислоти. Для одержання водню з низькими затратами електроенергії може бути рекомендований електролиз розчину сірчаної кислоти із застосуванням WC катодів з добавками Ti або Hf.

1. Böhm H. Adsorption und anodische oxidation von wasserstoff an wolframcarbide // Electrochim. Acta. – 1970. – V. 15, No 7. – P. 1273-1280.

2. Armstrong R.D., Douglas A.F., Keene D.E. The anodic oxidation of hydrogen in aqueous acids by conducting compounds of the transition elements // J. Electrochem. Soc. – 1971, – V. 118, No 4. – P. 568-571.

3. Патент України на корисну модель № 104121, МПК C22C 29/08, C25B 1/04 Спосіб виготовлення електродів на основі карбіду вольфраму для катодного виділення водню з води / Л.Х. Козін, Ф.Д. Манілевич, О.І. Лісогор, А.В. Куций. – Заявка у 2015 07075, заявл. 16.07.2015. – Опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1.

4. Курлов А.С., Гусев А.И. Окисление порошков WC с разной дисперсностью при нагревании // Неорганич. материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 173-178.

ПРИРОДА ПРОВІДНОСТІ СИНТЕЗОВАНОГО НАНОРОЗМІРНОГО МЕТАТАНТАЛАТУ КАЛІЮ (KTAO₃)

Лисін В.І.¹, Коваленко І.В.¹, Власенко Н.Є.¹

¹Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського”,
dana_ecology@ukr.net

Синтез метатанталату калію здійснювався за методом окиснення металічного танталу в розплаві нітрату калію з добавками гідроксиду калію при температурі 850-920 К, практично вдвічі нижчій, ніж температура одержання цього матеріалу традиційним керамічним методом [1]. При цьому кристали одержаного продукту мали розмір 80-90 нм.

З метою вивчення природи електропровідності зразка KTAO₃ була досліджена залежність електропровідності від частоти змінного струму, що проходив через комірку і температурна залежність електропровідності. Експериментальні дані по вимірюванню електропровідності фази метатанталату калію при підвищенні температури наведені в табл. 1.

Таблиця 1 Електропровідність пресованого зразка метатанталату калію в залежності від температури при різних частотах змінного струму

Т, К	R _{10kHz} , Ом	R _{1kHz} , Ом	R _{0,1kHz} , Ом	$\rho(10kHz)$, См/см
295	21 000	29 000	30 800	$1,54 \cdot 10^{-6}$
303	14 800	18 400	19 400	$2,16 \cdot 10^{-6}$
315	10 700	11 600	12 500	$3 \cdot 10^{-6}$
323	7 800	8 000	8 500	$4,1 \cdot 10^{-6}$
333	4 700	4 800	5 000	$6,8 \cdot 10^{-6}$
343	3 090	3 150	3 260	$1,03 \cdot 10^{-5}$
353	2 560	2 600	2 690	$1,25 \cdot 10^{-5}$
363	2095	2125	2200	$1,605 \cdot 10^{-5}$
373	1 630	1 650	1 710	$1,96 \cdot 10^{-5}$
383	1 560	1 620	1 650	$2,05 \cdot 10^{-5}$
393	1540	1580	1610	$2,09 \cdot 10^{-5}$
403	1 500	1 550	1 590	$2,13 \cdot 10^{-5}$
423	1 470	1 490	1 510	$2,25 \cdot 10^{-5}$

Як видно з наведених даних (табл. 1) значення електропровідності змінюється від $1,54 \cdot 10^{-6}$ См/см при кімнатній температурі до $2,25 \cdot 10^{-5}$ См/см при 423 К.

Ступінь чистоти одержаного зразка метатанталату калію визначали по чистоті промивних вод кондуктометричним методом. Промивка зразка продовжувалась до тих пір, поки значення електропровідності фільтрату не починала відповідати електропровідності дистильованої води, використаної для відмивки зразка. Такий спосіб контролю чистоти нанодисперсного порошку виключає можливість існування домішок в кінцевому продукті KTAO₃ і дозволяє зробити коректними вимірювання електропровідності чистої фази досліджуваного матеріалу.

При низьких температурах значення електропровідності дещо залежить від частоти змінного струму, що може бути обумовлене наявністю незначної частки іонної провідності в кристалі. При підвищенні температури дана частотна залежність суттєво зменшується, що можна пояснити переважанням електронного внеску напівпровідникового типу в електропровідність.

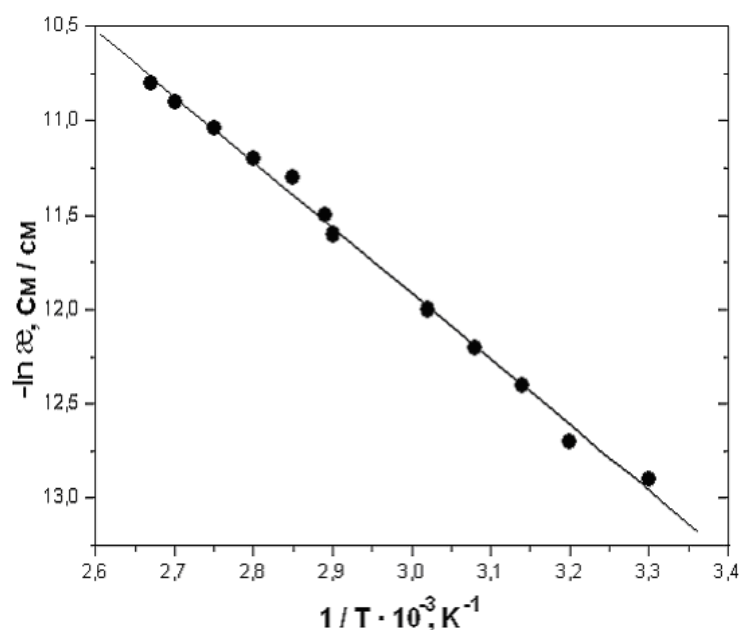


Рис. 1. Залежність логарифма питомої електропровідності пресованого зразка KTaO_3 при мольному співвідношенні $\text{Ta}:\text{KOH}:\text{KNO}_3 = 1:1,2:15$ від оберненої температури .

Дані по температурній залежності електропровідності, як можна побачити на рис. 1, дозволяють припустити, що електронна провідність має напівпровідниковий характер, про що свідчить експоненційний хід залежності (в напівлогарифмічних координатах маємо лінійну залежність) і значення енергії активації електропровідності ($E_A = 28,9 \pm 0,1$ кДж), становить близько 0,3 еВ. Подібні властивості не характерні для крупнокристалічних зразків KTaO_3 , одержаних керамічним методом. Можна припустити, що виникнення напівпровідникової електропровідності такого роду обумовлена ефектом нанокристалічного стану матеріалу.

Таким чином, встановлено, що методом окиснення металічного танталу в розплаві нітрату калію з добавками гідроксиду калію можна одержати порошок чистого метатанталату калію при температурі 850-920 К, що практично вдвічі нижча, ніж температура, необхідна для отримання цього матеріалу традиційним керамічним методом.

Розміри кристалів продукту становлять 80-90 нм, що дозволяє віднести його до типу нанодисперсних порошків. Особливістю такого матеріалу є наявність напівпровідникової електропровідності яка не характерна для звичайних крупнокристалічних матеріалів.

Такий матеріал має сегнетоелектричні властивості і в перспективі може бути використаний, зокрема, для виготовлення резонаторів у спектрометрах електронного парамагнітного резонансу.

1. Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates III. Thermal and X-Ray Phase Diagrams of the System K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 / A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit, M. Berry // J. American Chemical Society. – 1956. – № 78 – P. 4514–4519.

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА СИНТЕЗ НАТРІЮ БІС-ПЕНТАВОЛЬФРАМОТУЛІАТУ $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$

Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

o.mariychak@donnu.edu.ua

У роботі здійснено порівняння кристалографічних параметрів та аналіз особливостей кристалічної будови двох натрієвих солей із гетерополідекавольфрамотуліат(III)-аніоном $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$, отриманих за допомогою різних методик синтезу. Склад гетерополісолей та їхню структуру встановлено методами хімічного аналізу, ІЧ- та КР-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу (РСА). За допомогою УФ-Вид. спектроскопії досліджено утворення гетерополісолі в розчині в результаті перебігу реакції самозбирання та підтверджено збереження цілісності аніона зі структурою Пікока-Уіклі в водних розчинах. Мікроморфологію поверхні зразків досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Безбарвні кристалічні зразки солей голчастої форми однакового складу $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) були виділені з водного (1) та водно-ацетонowego середовища (2) системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--Tm}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$. Для отримання гетерополісолей водний розчин натрію вольфраму підкислювали шляхом додавання нітратної кислоти до кислотності $Z = n(\text{HNO}_3)/n(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.8$, яка відповідає утворенню гетерополіаніону в розчині. До підкисленого розчину по краплях за інтенсивного перемішування додавали стехіометричну кількість тулію(III) нітрату. Кожну наступну краплю додавали лише після зникнення опалесценції після попередньо доданої. До одного із розчинів додавали ацетон (1:1) з подальшим охолодженням реакційної суміші до 6°C . Кристалічні осаді солей виділяли через 15–20 діб із водного розчину та через декілька днів – із водно-органічного. Таким чином, спосіб одержання лантанід(III)-вмісних поліоксовольфраматів, описаний в [1], є експрес-методом.

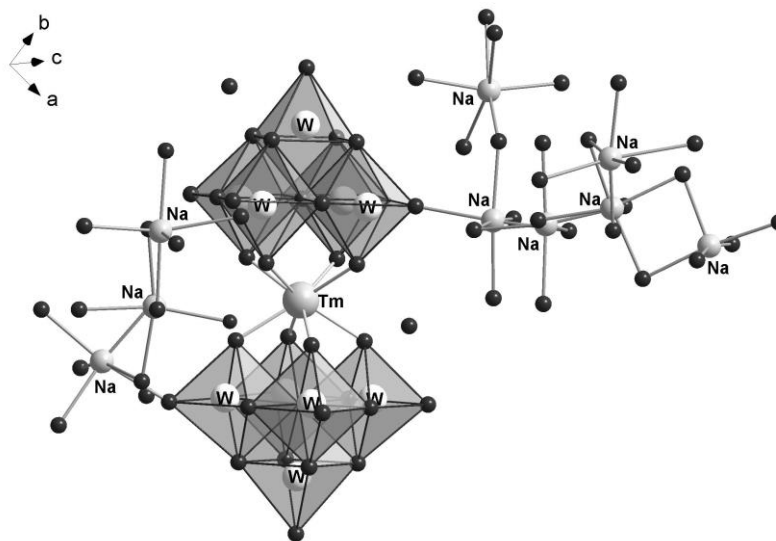
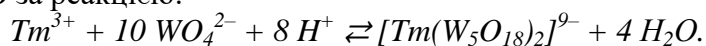


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (2).

Вивчення утворення солі з гетерополіаніоном з аніоном зі структурою Пікока-Уіклі (1) шляхом реакції самозбирання у водних розчинах виконано за допомогою УФ-Вид. спектроскопії в інтервалі температур від 10°C до 60°C . За результатами дослідження взаємодії у водних розчинах тулію(III) нітрату ($\text{C}(\text{Tm}^{3+}) = 0.01$ моль/л) (I) і $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--Tm}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{C}(\text{Tm}^{3+}) = 0.01$ моль/л) (II) методом спектрофотометрії (спектрофотометр Analytik Jena Jasco V 730) отримано спектри поглинання в області 190–1100 нм.

Для приготування розчину (II) вихідні компоненти було взято в кількостях, які відповідають стехіометрії утворення натрію гетерополідекавольфрамату(III) $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ за реакцією:



Електронні спектри поглинання у видимій області показано на рис. 2 (А, Б).

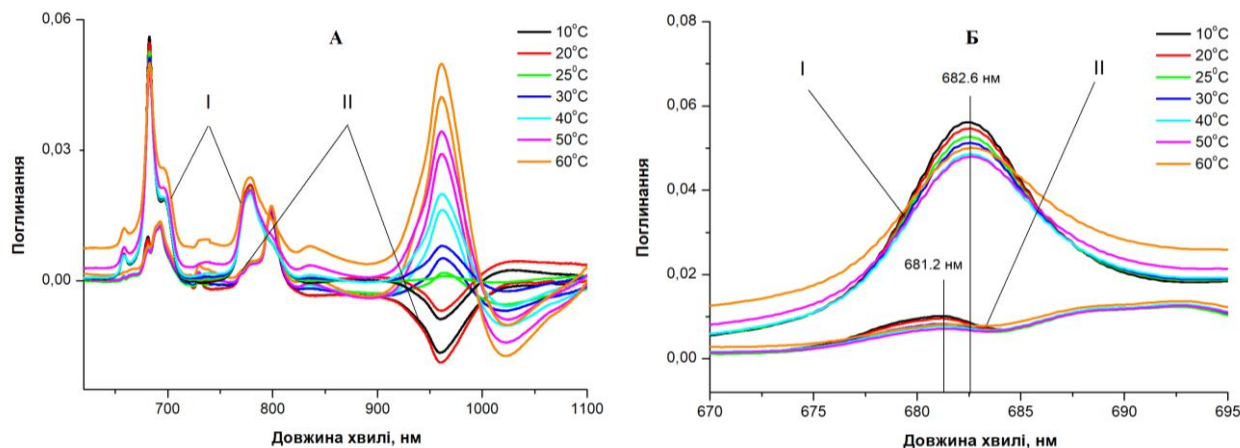


Рис. 2. Спектри поглинання в системах $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$:
I – $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ ($C=0.01$ моль/л); **II** – $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($C(\text{Tm}^{3+})=0.01$ моль/л), T °C – вимірювання за 25 °C після 24 год витримання розчину $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ за 100 °C.

На рис. 2 (Б) помітний гіпохромний зсув поглинання у водному розчині гетерополісолі, який обумовлений зміною координаційного поліедра іона $\text{Tm}(\text{III})$ при переході від сферичного аквакомплекса до координації гетероатома $\text{Tm}(\text{III})$ двома лакуарними пентавольфрамат-аніонами $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в формі квадратної антипризми [2–4].

Спостерігається декілька піків поглинання: в розчині (I) – 682.6 нм, 778.8 нм, 961.2 нм; в розчині (II) – 681.2 нм, 798.4 нм, 960.8 нм, та прямо пропорційна залежність між поглинанням і температурою. Значення поглинання зменшуються із збільшенням температури від 10 до 60 °C (рис. Б) і зростають (рис. А). Крім цього, відмінність в положенні максимумів поглинання в електронних спектрах (I) і (II) в УФ і видимій області можуть вказувати на відсутність дисоціації аніона $[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ на Tm^{3+} і $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$ в розчині натрію гетерополідекавольфрамату(III) [5].

Результати даних ІЧ- та Раман-спектроскопічного аналізу за збіжністю частот максимумів коливань отриманих спектрів для синтезованої солі з описаними в літературі показали приналежність аніонів у їх складі до одного структурного типу з гетерополіаніоном зі структурою Пікока-Уіклі $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, де Ln – лантанід [2].

Результати РСА показують, що в аніоні до гетероатому Тулію координовано два лакуарних тетрадентатних пентавольфрамат-аніона $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$, які утворюють координаційний поліедр у формі квадратної антипризми. Дві «шапки» пентавольфраматних фрагментів повернуто одна по відношенню до іншої на кут приблизно в 45 градусів, що відповідає характерній для даного типу гетерополіаніону симетрії D_{4d} . Сам аніон у тривимірній структурі знаходиться у сітці поліедрів, побудованій із тригональної піраміди NaO_5 та октаедрів NaO_6 . У порожнинах структури знаходяться некоординовані молекули H_2O . Кристалічну структуру солі $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (2), отриманої з водно-ацетонowego середовища, показано на рис. 1.

Основні кристалографічні параметри солей з аніоном зі структурою Пікока-Уіклі $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$: (1) – триклінний, $P-1$, $a = 12.7285(5)\text{\AA}$, $b = 13.0501(3)\text{\AA}$, $c = 20.4565(6)\text{\AA}$, $\alpha = 82.870(2)^\circ$, $\beta = 74.392(3)^\circ$, $\gamma = 88.718(3)^\circ$, $M_r = 3247.17$ г/моль, $Z = 2$; (2) – триклінний, $P-1$, $a = 12.746(4)\text{\AA}$, $b = 13.078(4)\text{\AA}$, $c = 20.453(5)\text{\AA}$, $\alpha = 82.89(3)^\circ$, $\beta = 74.41(3)^\circ$, $\gamma = 88.70(3)^\circ$, $M_r = 3258.47$ г/моль, $Z = 2$.

Крім вищевказаних методів, синтезовану в роботі сіль (2) було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Мікроскопічний аналіз показав, що поверхня зерен одержаної солі має нечіткі розмиті границі. Розмір зерен зразка знаходиться у межах 200-350 нм. Рівномірний контраст поверхні в режимі BEI може свідчити про однофазність одержаної сполуки. На мікрофотографіях порошку солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Tm, Na, W та O без сегрегацій і ліквацій, що підтверджує однофазність продукту (рис. 3).

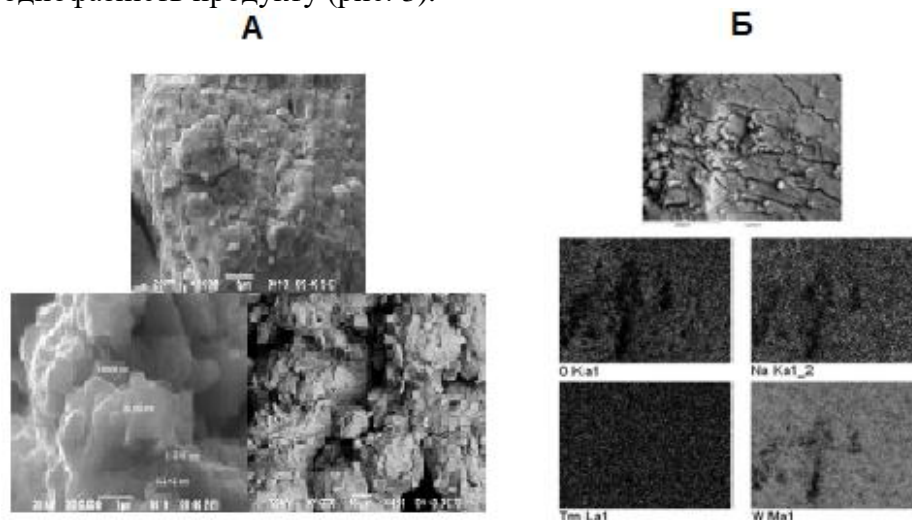


Рис. 3. Мікроморфологія поверхні $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (2):
А – збільшення в 3.000, 20.000 разів та в режимі BEI; **Б** – режим характеристичного рентгенівського випромінювання (Tm Lα1, Na Kα1-2, W Mα1, O Kα1).

Таким чином, у даній роботі досліджено процес утворення гетерополидекавольфраматуліат(III)-аніона $[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ в водному розчині системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--Tm}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ та комплексом сучасних методів аналізу досліджено будову та мікроморфологію тулій(III)-вмісної гетерополисполуки $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0119U100025).

1. Пат. України 121322. Спосіб одержання лантаноїд(III)-вмісних поліоксовольфраматів. Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. (Україна) Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. – 5 с.

2. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. Thulium-containing heteropoly tungstate with Peacock–Weakley anion: synthesis, properties, and surface micromorphology // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2015. – Т. 3 (101). – Р. 38–44.

3. Inoue M., Yamase T., Kazansky L.P. NMR and UV spectra of lanthanide decatungstates $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{n-}$ and $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$: a study of some peculiarities in spectra by the extended Hückel MO method // *Polyhedron*. – 2003. – V. 22. – Р. 1183–1189.

4. Марійчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Образование средней соли натрия с гетерополидекавольфраматулиат (III)-анионом $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе // *Аналитика РБ-2018. Сборник статей Шестой республиканской конференции по аналитической химии с международным участием (16-19 мая 2018 года, Минск, Беларусь)*. – Минск: Колорград, 2018. – С. 241–242.

5. Lakshman S.V.J., Jayasankar C.K. Optical Absorption Spectra of the Tripositive Thulium Ion in Certain Nitrate Complexes // *J. Phys. C: Solid State Physics*. – 1984. – V. 17. – Р. 2967–2980.

СИСТЕМИ NiS – Tb(Ho)₂S₃ – SiS₂ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Марчук О. В., Мельничук Х. О., Познанська М. М., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д.
Хімічний факультет СНУ імені Лесі Українки, Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Останніми десятиліттями у сучасному напівпровідниковому матеріалознавстві спостерігається стійкий інтерес науковців до складних халькогенідів, що у своєму складі містять рідкісноземельні метали (РЗМ). Ці халькогеніди, як правило, володіють комплексом специфічних теплових, електричних, магнітних та інших властивостей. Представлені результати є одним із етапів комплексного вивчення фазових рівноваг у системах Co(Ni)S – R₂S₃ – D^{IV}S₂ (R – РЗМ, D^{IV} – Si, Ge, Sn) [1], [2], [3] і ін. та кристалічної структури сполук, що в них утворюються.

Вихідними компонентами досліджуваних систем є бінарні сполуки, властивості та кристалічна структура яких детально описана в науковій літературі. У таблиці 1 наведено основні кристалографічні характеристики бінарних сполук NiS, Tb₂S₃, Ho₂S₃ і SiS₂ та тернарних сполук Tb₄Si₃S₁₂ і Ho₃Si_{1,25}S₇, що утворюються у системах Tb₂S₃ – SiS₂ і Ho₂S₃ – SiS₂ відповідно.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук

Сполука	Просторова група	Параметри комірки			Лі-ра
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
NiS	<i>P6₃ / mmc</i>	0,3430	–	0,5340	[4]
Tb ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	1,0679	0,3881	1,0491	[5]
Ho ₂ S ₃	<i>P2₁ / m</i>	1,7468	0,40026; $\beta = 98,54^\circ$	1,0127	[6]
SiS ₂	<i>Ibam</i>	0,9545	0,5564(2)	0,5552	[7]
Tb ₄ Si ₃ S ₁₂	<i>P2₁ / c</i>	0,9836	1,0964; $\beta = 102,76^\circ$	1,6391	[8]
Ho ₃ Si _{1,25} S ₇	<i>P6₃</i>	0,9731	–	0,5700	[9]

Сплави для досліджень готували сплавлянням вихідних компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10⁻² Па) кварцевих контейнерах циліндричної форми. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Після закінчення відпалу сплавів проводили їх гартування у воду кімнатної температури не розбиваючи ампул.

За результатами рентгенофазового аналізу синтезованих та відпалених сплавів вивчено фазові рівноваги у досліджених системах шляхом побудови ізотермічних перерізів за температури 770 К (рисунок 1) і (рисунок 2). За температури відпалу сплавів встановлено існування двох нових тетрарних сполук Tb₃Ni_{0,5}SiS₇ і Ho₃Ni_{0,5}SiS₇, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги із вихідними компонентами досліджуваних систем та з тернарними сполуками Tb₄Si₃S₁₂ і Ho₃Si_{1,25}S₇ відповідно.

Дифрактограми тетрарних сполук проіндексовані в гексагональній сингонії (CT La₃Mn_{0,5}SiS₇, *III P6₃*) [10] з параметрами елементарних комірок: *a* = 0,98056(5) нм, *c* = 0,56476(5) нм, *V* = 0,47026(9) нм³ (для Tb₃Ni_{0,5}SiS₇); *a* = 0,97293(1) нм, *c* = 0,56740(1) нм, 465465,14(2) нм³ (для Ho₃Ni_{0,5}SiS₇).

У структурі тетрарних сполук Tb(Ho)₃Ni_{0,5}SiS₇ атоми Tb і Ho координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру та утворюють відповідні тригональні призми [TbS₄S₂1S₃] або [HoS₄S₂1S₃] з двома додатковими атомами, атоми Ni координують по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри [Ni6S₂], а атоми Si розміщені у центрах тетраedrів [Si1S₃3S₂].

Для сполуки $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$ міжатомні віддалі $\Delta(Tb - S)$ змінюються в межах від 0,2713(12) до 0,309(2) нм, ($KЧ(Tb) = 8$) (рисунк 3); віддалі $\Delta(Ni - S)$ змінюються в межах від 0,2440 до 0,2737 нм, ($KЧ(Ni) = 6$) (рисунк 4); віддалі $\Delta(Si - S)$ змінюються в межах від 0,207(3) до 0,210(2) нм, ($KЧ(Si) = 4$) (рисунк 5). Для сполуки $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$ міжатомні віддалі $\Delta(Ho - S)$ змінюються в межах від 0,2708(3) до 0,3096(7), ($KЧ(Ho) = 8$) (рис. 3); віддалі $\Delta(Ni - S)$ змінюються в межах від 0,2434 до 0,2770 нм, ($KЧ(Ni) = 6$) (рис. 4); віддалі $\Delta(Si - S)$ змінюються в межах від 0,2034(5) до 0,2190(10) нм, ($KЧ(Si) = 4$) (рис. 5).

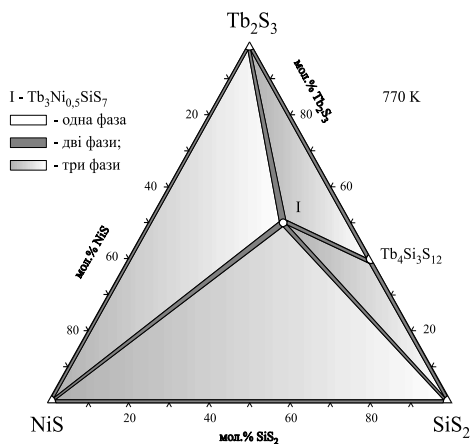


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $NiS - Tb_2S_3 - SiS_2$

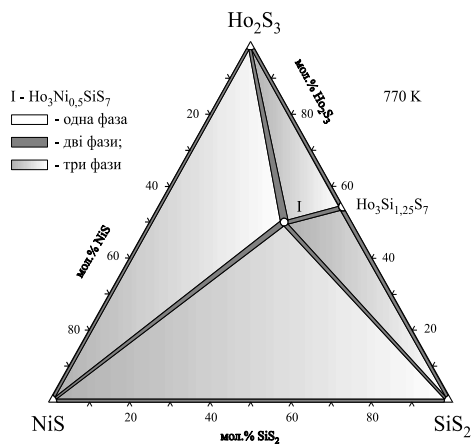


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи $NiS - Ho_2S_3 - SiS_2$

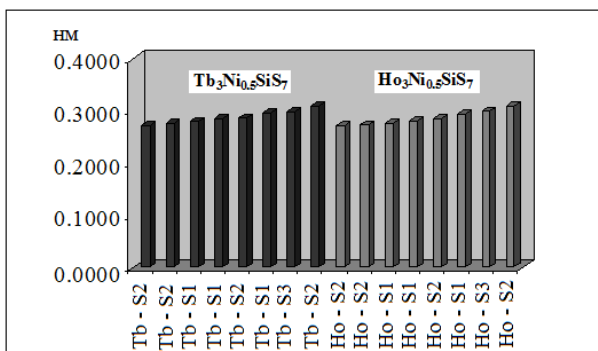


Рис. 3. Розподіл міжатомних віддалей $Tb - S$ і $Ho - S$ у кристалічній структурі тетрарних сполук $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$

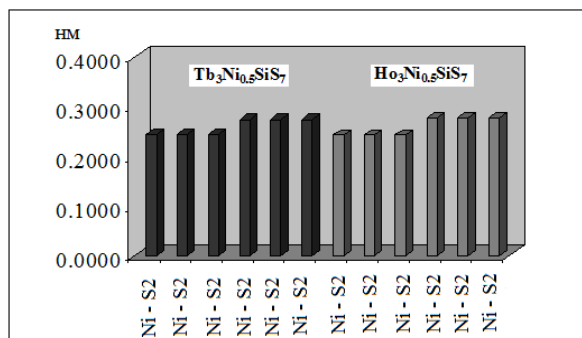


Рис. 4. Розподіл міжатомних віддалей $Ni - S$ у кристалічній структурі тетрарних сполук $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$

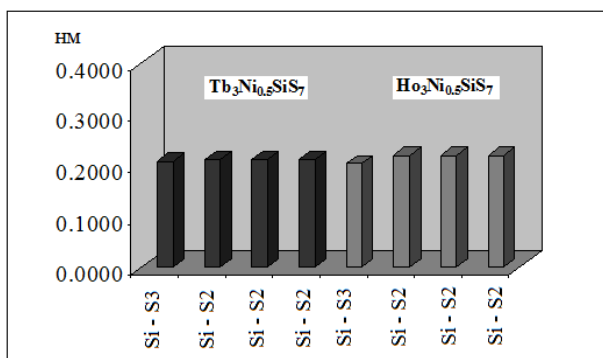


Рис. 5. Розподіл міжатомних віддалей $Si - S$ у кристалічній структурі тетрарних сполук $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$

Висновки

Встановлено фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $\text{NiS} - \text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ і $\text{NiS} - \text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетрарних сполук $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. З'ясовано, що ці сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 0,98056(5)$ нм, $c = 0,56476(5)$ нм, $V = 0,47026(9)$ нм³ (для сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$); $a = 0,97293(1)$ нм, $c = 0,56740(1)$ нм, $V = 465,14(2)$ нм³ (для сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$)

1. Daszkiewicz M., Pashynska Y. O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ and Tm) and $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ and Tm) // *J. Alloys compd.* – 2015. – V.647. – P.445-455.

2. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. Кристалічна структура сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ // Науковий вісник Ужгородського університету, серія “Хімія”. – 2017. – Вип. № 1(37). – С.34-37.

3. Марчук О. В., Мельничук Х. О., Гулай Л. Д., Шемет В. Я. Фазові рівноваги у системі $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К // Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”. – Випуск № 51. – 2015. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2015. – С.110-113.

4. Makovetskii G. I., Januskevicius K. I. X-ray diffraction analysis of quasibinary alloys in the $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{S}$ system / G. I. Makovetskii, // *Doklady Akademii Nauk Belorusskoj SSR.* – 1979. – V.23. – P.798-800.

5. Schleid T. Neue sesquisulfide der lanthanoide im U_2S_3 - Typ: Tb_2S_3 und Dy_2S_3 // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie.* – 1992. – V.47. – P.45-50.

6. Schleid T., Lissner F. $\text{A-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{D-Ho}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Yb}_2\text{S}_3$: Synthese und Einkristalluntersuchungen // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie.* – 1996. – V.51. – P.733-738.

7. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation // *Acta Crystallographica B.* – 1982. – V.38. – P.1270-1272.

8. Urland W., Hatscher S. T. Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften eines neuen Thiosilicats des Terbiums: $\text{Tb}_4(\text{SiS}_4)_3$ // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 2002. – V.628. – P.1673-1677.

9. Lychmanyuk O. S., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Stepen' Damm Yu., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the $(\text{Ho}_2\text{X}_3) - (\text{Cu}_2\text{X}) - (\text{Z X}_2)$ ($\text{X} = \text{S, Se}$; $\text{Z} = \text{Si, Ge}$) systems // *Polish Journal of Chemistry.* – 2007. – V.81. – P.353-367.

10. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$ // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques.* – 1970. – V.270. – P.410-412.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$

Михалічко В.М.¹, Федина Л.О.², Федорчук А.О.³, Федина М.Ф.⁴

¹Національний університет «Львівська політехніка»,

²Львівський інститут економіки і туризму,

³Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького,

⁴Національний лісотехнічний університет України, м.Львів, fmf@ua.fm

Рентгенівським дифракційним методом порошку (дифрактометр ДРОН-2М, Fe $K\alpha$ - випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарного германіду $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ (структурний тип CeNiSi_2 , символ Пірсона $oS16$, просторова група $Cmmm$, $a = 4,1618(4)$, $b = 16,0547(14)$, $c = 4,0444(4)$ Å, $V = 270,23(4)\text{Å}^3$, $R_B = 0,0801$, $\chi^2 = 1,63$). Проаналізовано просторове заповнення структури сполуки поліедрами навколо атомів Гадолінію.

Ключові слова: Гадоліній, Ферум, Германій, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Вперше про тернарний германід $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ повідомили автори праці [1], які провели для цієї сполуки перший етап структурних досліджень, детально проаналізувавши утворення сполук зі структурою CeNiSi_2 в системах $R\text{-M-Ge}$. Для цього інтерметаліду вказали склад $\text{GdFe}_{0,33}\text{Ge}_2$, існування фази зі структурою типу CeNiSi_2 підтвердили і в праці [2], однак при більшому вмісті Феруму $\text{GdFe}_{0,46}\text{Ge}_2$ та вищій температурі відпалу 1100 К. Метою нашої роботи було встановлення структурних параметрів тернарного інтерметаліду $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$.

Сплави масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 99,85 мас. % основного компонента). Як гетер використано губчастий титан. Зразок гомогенізовано при 600°C протягом 900 год у вакуумованій кварцовій ампулі з подальшим гартуванням у холодній воді. Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристала за масивом дифракційних даних двофазного зразка складу $\text{Gd}_{30,7}\text{Fe}_{7,7}\text{Ge}_{61,6}$, одержаного на дифрактометрі ДРОН-2М (Fe $K\alpha$ – випромінювання). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ представлено в табл.1.

Таблиця 1. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$

Склад зразка	$\text{Gd}_{30,7}\text{Fe}_{7,7}\text{Ge}_{61,6}$
Вміст основної фази, %	74,3(7)
Склад сполуки	$\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$
Структурний тип	CeNiSi_2
Символ Пірсона, просторова група	$oS16, Cmmm$
Параметри комірки: a, b, c , Å	4,1618(4), 16,0547(14), 4,0444(4)
Об'єм комірки V , Å ³	270,23(4)
Густина D_X , г·см ⁻³	7,921
Параметр текстури G , [напрям]	0,915(11), [010]
Інтервал 2θ , ° / крок, ° / час сканування, с	10-130 / 0,05
Параметри ширини піків: U, V, W	0,044(19), 0,100(4), 0,041(16)
Параметр змішування η	0,892(5)
Параметр асиметрії піків P_1, P_2	0,218(15), 0,075(7)
Фактори розбіжності: R_B	0,0801
R_F	0,0892
R_p	0,08763
R_{wp}	0,07823
χ^2	1,63
Кількість уточнених параметрів	33

Другою фазою у досліджуваному зразку ідентифіковано GdFe_2Ge_2 (структурний тип CeGa_2Al_2 , символ Пірсона $tI10$, просторова група $I4/mmm$). Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними (рис 1.). Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм FullProf Suite [3]. Координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів наведено у табл. 2, міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 3.

Таблиця 2. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
Gd	4c	0	0,3981(6)	1/4	0,56(8)
Fe*	4c	0	0,192(4)	1/4	0,78(2)
Ge1	4c	0	0,0561(7)	1/4	1,09(2)
Ge2	4c	0	0,7529(11)	1/4	1,09(2)

* $G(\text{Fe}) = 0,35(3)$

Таблиця 3. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , СП $oS16$, ПГ $Cmcm$)

Атоми	$\delta, \text{\AA}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{\AA}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{\AA}$	КЧ
Gd – 4Ge1	2,993(4)	21	Fe* – Ge1	2,181(7)	9	Ge1 – Fe	2,181(7)	9
2Ge2	3,125(15)		2Ge2	2,211(3)		2Ge1	2,708(11)	
2Ge2	3,157(15)		2Ge2	2,301(3)		4Gd	2,993(4)	
4Fe	3,241(3)		4Gd	3,244(3)		2Gd	3,281(11)	
2Ge1	3,281(11)					Ge2 – 2Fe	2,211(3)	12
Fe	3,313(6)					2Fe	2,301(3)	
2Gd	3,846(12)					4Ge2	2,9031(8)	
2Gd	4,0444(4)					2Gd	3,125(15)	
2Gd	4,1618(4)					2Gd	3,157(15)	

Примітка: * $G(\text{Fe}) = 0,35(3)$ ($\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$).

Елементарну комірку сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ та координаційні многогранники атомів подано на рис. 2. Атоми Gd мають найближче координаційне оточення у вигляді 21-вершинника у вигляді гексагональної призми з дев'ятьма додатковими атомами, атоми Fe – тетрагональних антипризм з однією центрованою гранню, атомів Ge – тришпкових тригональних призм або кубооктаєдрів.

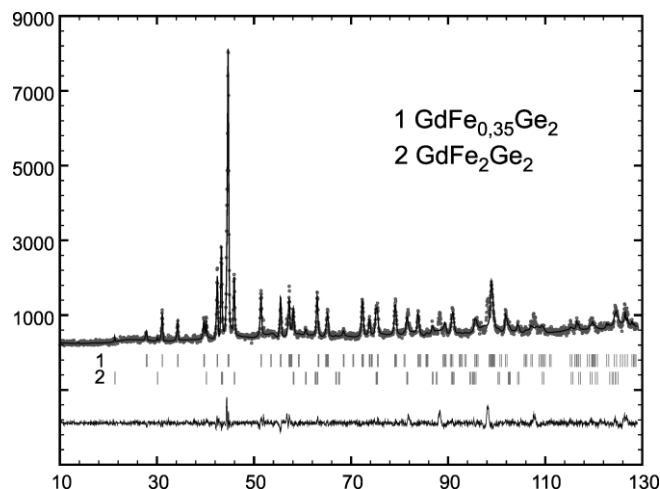


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Gd}_{30,7}\text{Fe}_{7,7}\text{Ge}_{61,6}$ ($\text{Fe } K_{\alpha}$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl тернарної сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ і GdFe_2Ge_2 .

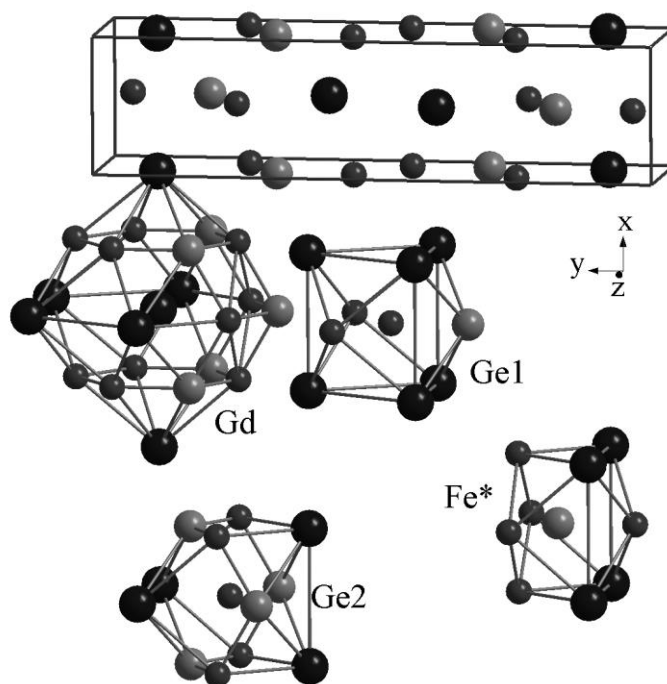


Рис. 2 Елементарна комірка структури сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ та координаційні многогранники атомів.

За систематикою структур за найближчим координаційним оточенням (НКО) найменш електронегативних атомів [4] структура дослідженої сполуки $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$ відноситься до класу сполук з НКО 15 у вигляді гексагональної призми з двома додатковими атомами навпроти двох суміжних бокових граней, які щільно заповнюють простір. Близькоспоріднений структурний тип CeGa_2Al_2 одержується з CeNiSi_2 при додаванні ще двох атомів, які центрватимуть дві бокові протилежні сумішені грані (рис. 3).

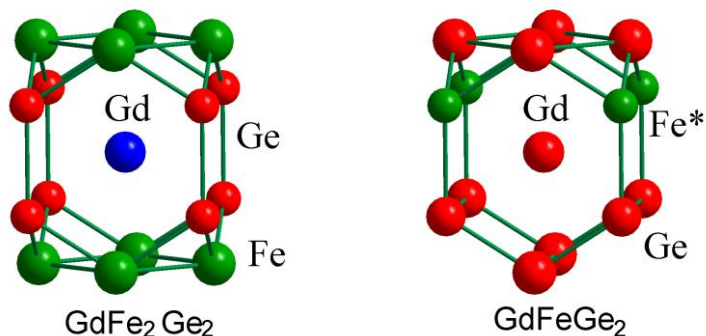


Рис. 3. Найближче координаційне оточення атомів Гадолінію у структурах сполук GdFe_2Ge_2 та $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$

1. Pecharskii V.K., Mrooz O.Y., Konyk M.B., Salamakha P.S., Starodub P.K., Fedyna M.F., Bodak O.I. Crystal chemistry of ternary germanides, $\text{RM}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($1 > x \geq 0$) // J. Struct. Chem. 1989. – Vol. 30. – P. 777-782.

2. Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B. Nouveaux isotopes de CeNiSi_2 dans les systèmes R-M-X (R = La-Lu, M = métaux des groupes 7 a 11 et X = Ge, Sn). I. Compositions et paramètres cristallins // J. Less-Common Met. – 1990. – Vol. 160. – P. 197-213.

3. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12-19.

4. Федорчук А., Федина М., Кітик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198 с.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ЛЕГОВАНОГО ПРАЗЕОДИМОМ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОГО $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ПРИ ЗБУДЖЕННІ ВУФ ТА УФ СИНХРОТРОННИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

Неділько С.Г.², Чумак В.В.¹, Тітов Ю.О.²

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, chumak@ua.fm

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Матеріали, що виявляють люмінесценцію у видимій області спектра при їх збудженні ультрафіолетом (УФ) або вакуумним ультрафіолетом (ВУФ), необхідні для створення плазмових дисплеїв та безртутних флуоресцентних ламп. Пристроями їх можливого використання є також плоскі вакуумні люмінесцентні дисплеї та дисплеї із автоелектронною (польовою) емісією. Оксидні матеріали як нелеговані, так і леговані іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є незамінними у дослідженнях з фізики високих енергій, медичній діагностиці тощо, як сцинтилятори і детектори іонізуючого випромінювання та частинок із високим енергетичним і часовим розділенням.

Сполуки сімейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, як оптичні матеріали, за нашими даними, раніше не досліджувалися. Хоча, для них можна було очікувати прояв ряду оптичних властивостей, зокрема люмінесцентних, адже будова їх ШПС подібна до будови титанатів лужноземельних металів із структурою перовскіту $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Останні виявляють люмінесцентні властивості, які є досить привабливими із погляду спектрального розподілу випромінювання та його інтенсивності, особливо, у випадку легування цих сполук тризарядними іонами РЗЕ та додаткового співлегування. Дослідження червоної люмінесценції титанатів лужноземельних металів, легованих іонами празеодиму, Pr^{+3} ($\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3: \text{Pr}^{+3}$), показали, що ці сполуки, як ефективні фотолюмінофори, можуть знайти застосування, наприклад, у виробництві мініатюрних люмінесцентних ламп та світловипромінюючих діодів.

Люмінесценція оксидів, легованих іонами Pr^{3+} , робить їх матеріалами перспективними не тільки для згаданих застосувань. Вони роглядаються як дуже цікавий сцинтиляційний матеріал, що може забезпечити, водночас, високий світловихід та короткий час розпаду сцинтиляційного імпульсу. Останнє зумовлено проявом дозволених $5d \leftarrow 4f$ дипольних переходів в іонах Pr^{3+} . Як було показано раніше, люмінесценцією іонів празеодиму можна управляти шляхом зміни складу решітки, розмірів зерен порошку тощо. Тобто, це зручний об'єкт для інженерії люмінофорів та сцинтиляторів. Кристали $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, леговані іонами Pr^{3+} , нами саме тому і досліджувалися, що їх кристалічна будова може надати гарні можливості для управління люмінесцентними процесами.

За даними раніше виконаних нами досліджень, можна констатувати подібність будови решітки перовскітів SrTiO_3 і шаруватих сполук типу $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$; наявність в ШПС титанату $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ трьох типів октаєдрів TiO_6 із різним ступенем деформації та наявність в ній трьох типів позицій іонів лантану/стронцію. Ця багатоваріантність і є, як ми сподіваємося, інструментом управління властивостями кристалів $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Зонна - зонні переходи із поглинанням світла в нелегованих сполуках такого типу мають відбуватися при енергіях квантів світла вищих за 3,5 еВ. При таких же енергіях можуть збуджуватися і іони празеодиму за рахунок $5d \leftarrow 4f$ та $4f \leftarrow 4f$ переходів із поглинанням. Тому в цій роботі люмінесцентні властивості сполук $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ досліджувалися в широкому інтервалі довжини хвиль збудження із ВУФ та УФ діапазонів ($\lambda_{\text{зб.}} = 50 - 334 \text{ нм}$) при температурі 10 К.

З метою мінімізації деструкції кристалічної решітки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та недопущення процесів загасання люмінесценції внаслідок, так званих, крос – релаксацій, що є актуальними при значних концентраціях празеодиму, кількість домішки празеодиму складала лише 0,001 мол. %.

Для оцінки можливого впливу домішки празеодиму на структуру та параметри решітки кристалів $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ було виконано порівняльний аналіз дифрактограм полікристалічних

зразків нелегованого $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ легованого празеодимом - $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$. Введення легуючої добавки не вплинуло на набір та інтенсивність відбиттів, які властиві бездомішковому $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Люмінесценцію сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ при збудженні в межах синхротронного випромінювання від 50 до 334 нм (останнє значення визначено верхньою межею робочого діапазону станції “SUPERLUMI”) можна спостерігати в широкому діапазоні довжин хвиль від 325 до 1100 нм, тобто такому, що покриває м'який УФ, видиме та ближнє інфрачервоне світло (Рис. 1).

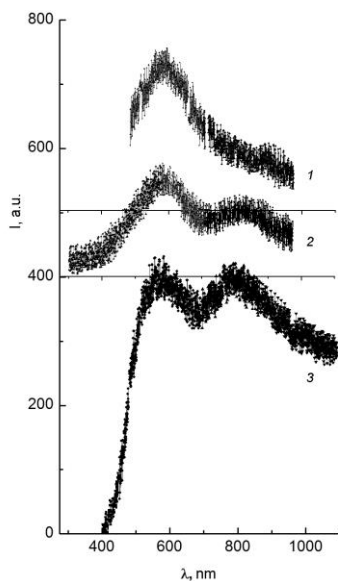


Рис. 1. Спектри люмінесценції нелегованих кристалів $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$; $\lambda_{\text{ex}} = 78, 150$ та 307 нм; $T = 10$ К.

Широка смуга ФЛ, вочевидь, є складною. Так, при найбільш короткохвильовому збудженні, $\lambda_{\text{ex}} = 78$ нм, у складі смуги ФЛ можна виділити, щонайменше, два компоненти. Це, короткохвильовий, що лежить у діапазоні видимого світла, $350 - 750$ нм, і має максимум, λ_{max} , поблизу 580 нм, та довгохвильовий, ІЧ компонент, що проявляється у вигляді плеча на фоні смуги видимого світлення в діапазоні $700 - 1100$ нм та має скритий максимум в околі $800 - 850$ нм (Рис. 1, крива 1). Ці ж два спектральні компоненти формують спектр ФЛ при більш довгохвильових ВУФ збудженнях. Однак, відносний внесок ІЧ компонента світлення зростає при зростанні λ_{ex} . Так, при $\lambda_{\text{ex}} = 150$ нм ІЧ компонент виокремлюється і має максимум в околі 830 нм (Рис. 1, крива 2). При подальшому збільшенні довжини хвилі збудження внесок ІЧ компонента у повний спектр ФЛ продовжує зростати. Якщо ж довжина хвилі збудження досягає значень $\lambda_{\text{ex}} > 300$ нм довгохвильовий бік ІЧ компонента ФЛ простягається за межі робочого діапазону ($200 - 1200$ нм) реєструючого монохроматора станції “SUPERLUMI” (Рис. 1, крива 3).

При додаванні іонів празеодиму до складу сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (зразок $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$) в спектрі ФЛ на фоні описаних вище смуг власного випромінювання спостерігається ряд ліній. Найбільшу інтенсивність має група ліній в околі $585 - 645$ нм, де максимальною із них є лінія із положенням близько 610 нм. Розташовані короткохвильовіше лінії на ділянках $480 - 520$ та $530 - 580$ нм мають суттєво меншу інтенсивність і сильно перекриваються між собою. Спектральні деталі розташовані довгохвильовіше від основної лінії ($\sim 680 - 740, 750 - 810, 810 - 860$ та $870 - 930$ нм) також не є сильно вираженими відносно основної лінії та широкосмугового фону. Інтенсивність ліній та співвідношення їх інтенсивності до інтенсивності фонових смуг залежить від довжини хвилі збудження. Для прикладу на рис. 2 наведено спектри ФЛ сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 78, 150$ та 307 нм.

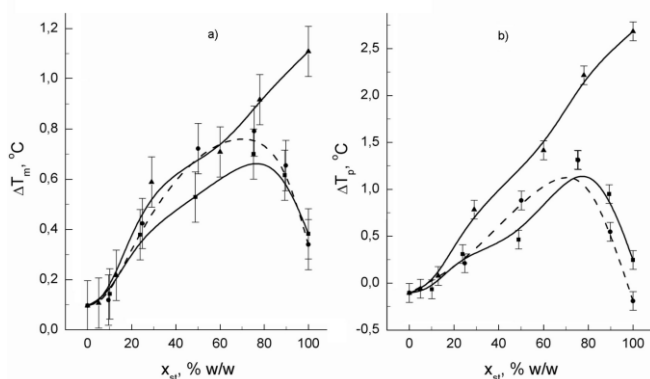


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристалів $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($x = 0.001$); $\lambda_{\text{ex}} = 78, 150$ та 307 нм; $T = 10$ К.

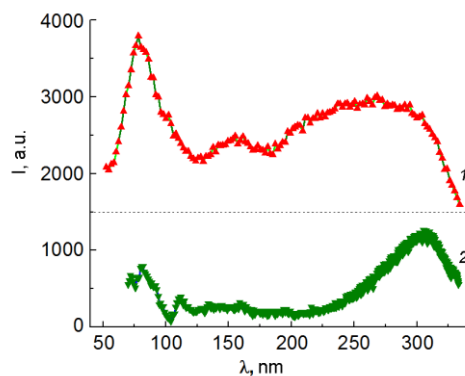


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції нелегованих кристалів $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (1) та кристалів $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($x = 0.001$) (2); $\lambda_{\text{reg}} = 530$ (1) та 610 нм (2); $T = 10$ К.

Слід зазначити, що в спектрах легованих зразків, порівняно із нелегованими, окрім описаних вище ліній, в діапазоні 330 – 450 спостерігається додаткова широка смуга ФЛ. (На рис. 2 цю смужку показано стрілкою.) Її інтенсивність є нижчою ніж інтенсивність згаданих широких смуг свічення, як при короткохвильовому, 78,3 нм, так при більш довгохвильовому, 150 нм, ВУФ збудженнях (Рис. 2).

Спектри збудження нелегованого $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$ при реєстрації ФЛ неподалік максимуму інтенсивної смуги, $\lambda_{\text{reg}} = 530$ нм, та лінії найбільшої інтенсивності, $\lambda_{\text{reg}} = 610$ нм, відповідно, наведено на рис. 3, криві 1 та 2. В цих спектрах, за характерними ознаками, можна виділити такі ділянки як 50 – 125, 125 – 185 та 185 – 334 нм.

Разом із тим, легко бачити певні відмінності між зазначеними спектрами. Так, в спектрі збудження широкої смуги ФЛ нелегованого $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ в межах першої із зазначених ділянок спостерігається інтенсивна безструктурна смуга. Смуга меншої інтенсивності має місце і на ділянці 125 – 185 нм. Ділянку ж 185 – 334 нм, вочевидь, представлено суперпозицією декількох смужок, що формують плато із загальним максимумом в околі 270 нм. На відміну від описаного вище, в спектрі легованих кристалів, $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$, суттєво падає відносна інтенсивність збудження на першій ділянці. Крім того, як перша, так і друга ділянки є структурованими: тут можна виділити чотири компоненти з положенням 68, 82, 92, 97 та 110 нм. На іншій ділянці (125 – 225 нм) при 135, 160 та 190 нм можна зазначити піки, що сильно перекриваються. Ультрафіолетова ділянка спектрів збудження (225 – 334 нм) для легованого зразка має вигляд широкої асиметричної смуги. Асиметричність смуги, мабуть, є наслідком зростання відносної інтенсивності збудження в найбільш довгохвильовій частині спектра порівняно із спектром збудження широкої смуги ФЛ нелегового зразка. Як наслідок, положення максимуму цієї ділянки спектра зміщується в довгохвильовий бік до 307 нм.

Оцінку часу загасання ФЛ нами було проведено в межах $\sim 5 - 200$ нс загасання свічення. (Тільки цей інтервал є доступним для вимірювань кінетики загасання ФЛ на станції “SUPERLUM”.) Часова залежність загасання інтенсивності власної ФЛ нелегованої сполуки реєструвалася на довжині хвилі 495 нм, а загасання домішкової ФЛ вимірювали за поведінкою лінії найбільшої інтенсивності свічення (~ 610 нм) легованого зразка $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}:\text{Pr}$, при збудженні ФЛ із $\lambda_{\text{ex}} = 307$ нм. Як виявилось, загасання широкої короткохвильової смуги ФЛ в межах 30 – 200 нс описується експонентою із часом загасання $\tau \approx 30$ нс. Випромінювання в околі лінії ФЛ при 610 нм загасає значно повільніше, і за час 200 нс після припинення збудження його інтенсивність змінюється незначно. З цього факту ми можемо зробити висновок, що час загасання цього свічення є не меншим за 5 – 10 мкс.

При температурі зразків 10 К в діапазоні довжин хвиль 350 – 1200 нм і збудженні в діапазоні довжин хвиль 50 – 334 нм спостерігається власна люмінесценція матриці $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Спектр цієї люмінесценції є суперпозицією смуг свічення із положенням максимуму ~ 530 , ~ 830 та ~ 1100 нм. Зроблено припущення, що спостережені смуги обумовлені розпадом екситонів, локалізованих на молекулярних групах $(\text{TiO}_6)^{8-}$ трьох типів із різним ступенем їх деформуації. Із найменш деформованими групами, що лежать в центрі перовськітоподібних блоків кристалів $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, можна пов’язувати смугу ~ 530 нм, а смуги ~ 830 та ~ 1100 нм слід пов’язувати із сильніше деформованими периферійними октаедрами $(\text{TiO}_6)^{8-}$, які, крім того, є під впливом, або ж пов’язані, із дефектами решітки.

Легована іонами Pr^{3+} сполука $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, окрім згаданої власної люмінесценції, в діапазоні 330 – 450 нм виявила незначної інтенсивності смугу, на нашу думку, пов’язану із $4f5d \rightarrow 4f$ переходами, та лінійчату червону люмінесценцію, обумовлену $4f \rightarrow 4f$ електронними випромінювальними переходами в іонах Pr^{3+} .

Одержані результати вказують на перспективність розробки сполук $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, як і подібних їм інших шаруватих перовськітоподібних сполук титанатів, як люмінофорів широкого спектра випромінювання.

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ СПОЛУК ЦИРКОНІЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Перлова О.В.¹, Дзязько Ю.С.², Іванова І.С.¹, Мартовий І.С.¹, Пальчик О.В.²

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, olga_perlova@onu.edu.ua

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Сполуки урану (VI), які можуть потрапляти у відкриті водойми внаслідок функціонування підприємств атомної енергетики, заводів з видобутку та переробки уранових руд, представляють серйозну загрозу для навколишнього середовища. Актуальною задачею є пошук ефективних методів та сучасних матеріалів для вибіркового вилучення сполук урану зі складних сумішей, зокрема, природних та відпрацьованих вод. Особливої уваги в цьому відношенні заслуговує сорбційний метод завдяки своїй простоті, економічності та високій ефективності при вилученні цінних і токсичних компонентів з розбавлених розчинів. Раніше було досліджено можливість використання неорганічних сорбційних матеріалів на основі сполук цирконію, зокрема, гідрофосфату цирконію (ГФЦ) [1, 2] та гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) [3] для вилучення урану з його модельних соляно- та сірчаноокислих розчинів. Однак необхідним є вдосконалення складу і структури сорбентів, що дозволить поліпшити їх функціональні властивості, підвищити селективність дії, полегшити регенерацію.

Мета роботи – визначити можливість використання нових сорбційних матеріалів на основі сполук цирконію і вуглецевих наноматеріалів для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів.

В якості сорбентів використовували ГФЦ та ГДЦ та їх нанокомпозити з окисленим графеном (ГО). Останній синтезували за модифікованим методом Хаммера [4]. ГО (один шар окисленого графіту) та графеноподібні структури (кілька шарів) характеризуються наявністю катіонообмінних груп: карбоксильних (розташованих по периметру наночастинок) та фенольних (локалізованих як по периметру, так і на площині). Ці групи зумовлюють гідрофільність ГО. Гідрофільність обумовлена також і епоксид-групами, які не беруть участь в іонному обміні.

Композити, які було отримано осадженням з суспензії ГО у золі нерозчинних сполук гідросокомплексів цирконію, містили ≈ 2.5 мас. % ГО. Площа питомої поверхні ГДЦ, ГФЦ так композитів на їх основі становила $\approx 400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Композити складалися з наночастинок цирконійвмісного сорбенту, які містили на поверхні наночастинок ГО, частинок, поверхня яких була вільною від ГО, та агрегатів наночастинок ГО. Ці складові композиту можна спостерігати на TEM зображеннях (рис. 1).

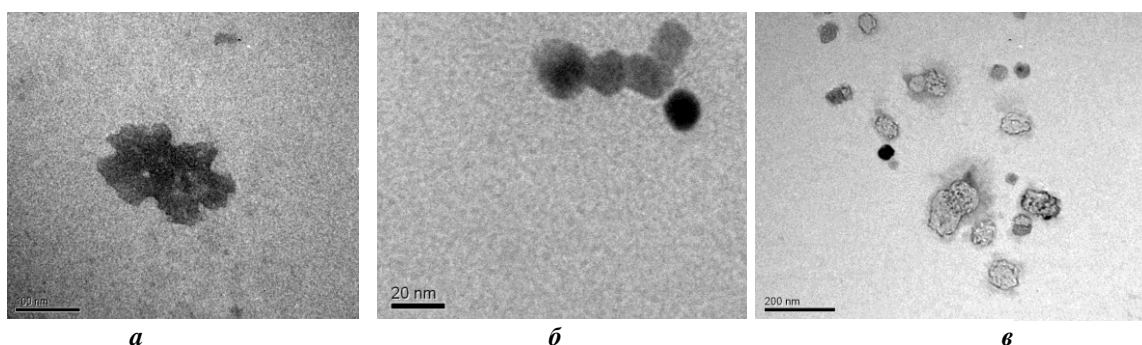


Рис. 1. TEM зображення агрегованих частинок ГДЦ, поверхня яких вкрита ГО (а), частинок, які не містять ГО (б) та агрегатів частинок ГО (в).

Сорбатами служили сполуки урану (VI), присутні в розбавлених нітратних розчинах, які містили $1 \cdot 10^{-4}$ моль дм^{-3} (25 мг дм^{-3}) урану (VI) та $0,02$ моль дм^{-3} HNO_3 . Значення pH розчинів дорівнювало 2. Вибір сорбату зумовлено тим, що у розчинах такого складу

переважають катіонні форми урану (VI). ГО посилює катіонообмінну спроможність неорганічних іонітів та послаблює аніонообмінну [5]. Сорбцію проводили в статичних умовах при кімнатній температурі (290±2 K) протягом 1 – 140 год. Доза сорбентів складала 2 г дм⁻³. Про ефективність процесу судили за ступенем сорбції $S = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0, \%$, де C_0 і C – концентрація урану в розчині, відповідно, до та після сорбції. Концентрацію урану визначали фотометричним методом у вигляді комплексу з Арсеназо III.

Проведені дослідження показали (табл. 1), що сполуки урану можуть бути вилучені з нітратних розчинів досліджуваними сорбентами на 86-99 % за даних умов дослідів, але для цього необхідний тривалий час та підлогування вихідних розчинів до pH>4. Збільшення ступеня сорбції урану при підвищенні pH пов'язане як з гідролізом ураніл-йонів з утворенням гідроксокомплексів уранілу різного складу і заряду, так і зі збільшенням ступеня дисоціації функціональних груп сорбентів.

Таблиця 1 Ступень сорбції урану немодифікованими та модифікованими сорбентами

рН					Сорбент												
До сорбції	Після сорбції				ГДЦ			ГДЦ / ГО			ГФЦ			ГФЦ / ГО			
	ГДЦ	ГДЦ / ГО	ГФЦ	ГФЦ / ГО	Час сорбції, год												
					4	24	140	4	24	140	4	24	140	4	24	140	
					Ступінь сорбції, %												
2	-	-	-	-	25	25	43	13	25	26	34	35	74	25	49	50	
3	3,51	5,02	3,00	2,46	42	47	54	25	27	67	35	49	85	42	55	82	
4	5,42	6,89	2,98	2,44	52	55	95	26	40	72	37	51	90	67	72	95	
5	5,51	6,84	2,57	2,50	56	79	96	32	47	77	38	58	91	69	78	95	
6	6,22	7,02	2,47	2,58	55	75	96	38	48	85	38	58	95	70	84	97	
7	7,01	7,08	2,68	2,56	52	63	96	35	45	85	64	63	97	63	82	95	
8	7,72	7,11	2,66	2,54	51	60	96	36	39	86	65	66	99	61	80	92	

Порівняння рН уранвмісних розчинів до та після сорбції вказує на різний механізм сорбції сполук урану сорбентами на основі ГДЦ і на основі ГФЦ. Сорбція урану відбувається, вочевидь, за механізмом іонного обміну – рахунок обміну гідроксокомплексів уранілу на аніони гідроксилу (ГДЦ, рН 3-6) або на катіони гідрогену (ГФЦ, рН 3-8, ГДЦ, рН 8). Крім того, можлива і необхідна взаємодія сорбату із сорбентом за рахунок утворення координаційних та водневих зв'язків.

1. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations // *Nanoscale Res. Let.* – 2014. – 12. – P. 209-217.

2. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosnenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. [Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U\(VI\) cations](#) // *Desalination and Water Treatment.* – 2017. – 69. – P. 142–152.

3. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A., Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // *Springer Proceedings in Physics.* – 2018. – 210. – P. 3–15.

4. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano.* – 2010. – 4, N 8. – P. 4806–4814.

5. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., Sosnenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Hudelko K.O. Composite on the basis of hydrated zirconium dioxide and grephen oxide for removal of organic and inrganic components from water// *Him. Fiz. Technol. Poverhni.* – 2018. – 9, N 4. – P. 417–431.

ВПЛИВ pH – СЕРЕДОВИЩА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ/ВІДНОВЛЕННЯ ГЛЮКСАЛЮ

Петришин Н.Ю., Решетняк О.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

Проведено багато досліджень електрокаталітичної активності благородних металів щодо окислення органічних речовин, в зв'язку з використанням їх в якості палива як електрохімічні перетворювачі енергії [1]. Золото є хорошим матеріалом для синтезу деяких органічних сполук. Швидкість окислення багатьох органічних речовин на золотих електродах, зазвичай, нижча, ніж на платині. На Pt полегшується окислення таких речовин за рахунок попередньої адсорбції, як у випадку аліфатичних спиртів [2]. Цей вид адсорбції не відбувається на Au електродах в кислому середовищі, тому можуть бути виявлені тільки дуже низькі струми окислення [3].

Глюксілову кислоту CHOCOOH виявлено у низці природних речовин і вона відіграє важливу роль у фармацевтичному чи хімічному синтезі, а також у парфумерії. Для прикладу, вона використовується для підготовки синтетичного ваніліну та р-гідроксифеніл-гліцину, синтезу цефалоспоринів, пеніцилінів та фармацевтичного алантоїну [4].

Цю сполуку можна приготувати шляхом хімічного окислення етанолу, ацетальдегіду, гліколю тощо, але переважно вона готується у промисловому виробництві шляхом окислення глюксалу CHOSHO концентрованою азотною кислотою. Останні методики зумовлюють низку проблем: складно отримати хімічно чисту глюксілову кислоту, оскільки окислення розбавлених розчинів глюксалу потребує значного надлишку азотної кислоти, які слід в подальшому видалити і, окрім того, формується небажана щавлева кислота $(\text{COOH})_2$.

Електрокаталітичне окислення проводилось методом циклічної вольтамперометрії в безмембранній чарунці при циклюванні потенціалу $[-0,5; 1,2]$ при $\text{pH} = 9,18$ та $\text{pH} = 6,86$, в якості матеріалу катоду використовували синтезовані нами композити ПАН-МАН-Au на полірованій платиновій підкладці.

На рис. 1 представлено електрохімічну поведінку співполімерів при $\text{pH} = 9,18$. Бачимо, що для композиту складу ПАН-4МАН-Au (рис. 1 в) значно зростають струми, однак не простежується чіткого процесу відновлення. При зниженні pH до 6,86 (рис. 2) простежується аналогічна картина зі збільшення сили струму, проте тут ми можемо спостерігати наявність оборотності процесу для композиту ПАН-4МАН-Au.

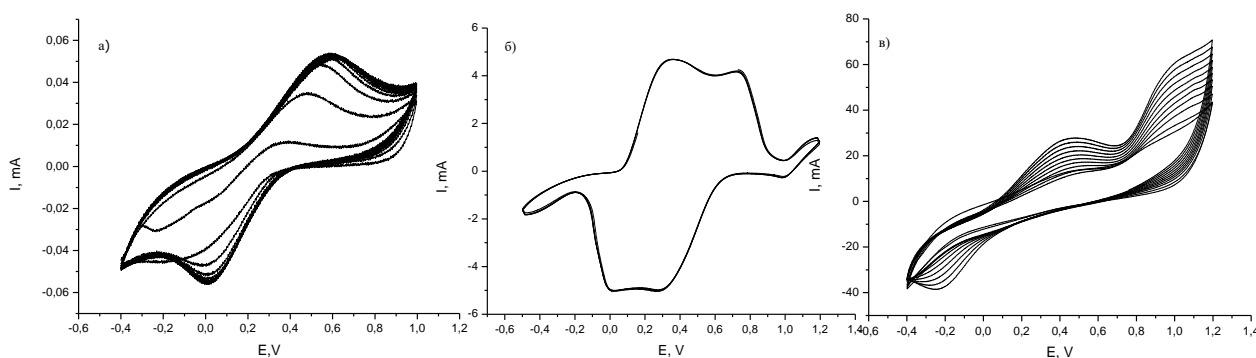


Рис. 1 ЦВА Pt-електроду електрохімічного окислення глюксалу на композиті складу: а) ПАН-2МАН-Au; б) ПАН-3МАН-Au; в) ПАН-4МАН-Au. Умови – фоновий електроліт буфер 9,18; швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с.

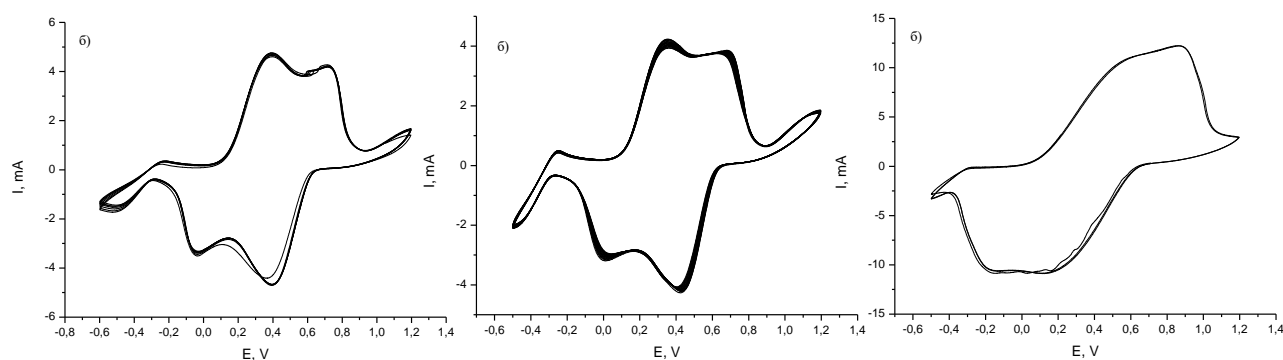


Рис. 2 ЦВА Pt-електроду електрохімічного окислення гліюксалу на композиті складу: а) ПАН-2МАН- Au; б) ПАН-3МАН-Аu; в) ПАН-4МАН-Аu. Умови – фоновий електроліт буфер 6,86; швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с.

Отже, бачимо, що струми при зменшенні рН істотно падають для всіх трьох композитів.

Було створено таблицю оборотності процесу для композиту ПАН-МАН для індивідуальних катодного (α), анодного (β) та сумарних (γ) циклів.

У таблиці 1 представлено критерій оборотності процесу для композиту ПАН-МАН-Аu. Як ми бачимо, найбільшою оборотністю процесу володіє композит складу ПАН-4МАН-Аu при рН = 6,86, який становить 1,1232.

Таблиця 1 Критерій оборотності процесу для композиту ПАН-МАН-Аu для катодного (α), анодного (β) та сумарного (γ) циклів.

рН	МАН+Au	Критерії оборотності		
		α	β	γ
1,68	2	0,9936	1,0018	1,0000
	3	-	-	-
	4	-	-	-
3,56	2	0,8363	1,0304	1,0160
	3	-	-	-
	4	1,0109	1,0494	1,0273
4,01	2	1,0195	1,0196	1,0196
	3	0,8206	1,0124	0,9969
	4	1,1190	1,0403	1,0688
6,86	2	1,0201	1,0202	1,0201
	3	1,0002	0,9566	0,9754
	4	1,1447	1,0069	1,1232
9,18	2	1,0130	1,0180	1,0138
	3	0,9214	1,1113	0,9976

Також було проведено хроноамперометричні вимірювання для композиту ПАН – 2-МАН – Au, які показують, що даний композит є чутливим до внесення кількостей гліоксалу.

Мінімально визначувана концентрація для сенсора в розчині рН = 6,86 як видно з рис. 3 а становить 4 mmol/l, а в розчині рН = 9,18 (рис. 3 б) дорівнює 2 mmol/l.

Чутливість сенсора при різних рН визначали як відношення тангенсу кута нахилу до площі електрода. Для рН = 6,86 чутливість сенсора становить $0,583 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Для рН = 9,18 чутливість сенсора становить $7,08 \cdot 10^{-3} \text{ 0,583 mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Отже, можна зробити висновок, що при зниженні рН чутливість сенсора збільшується.

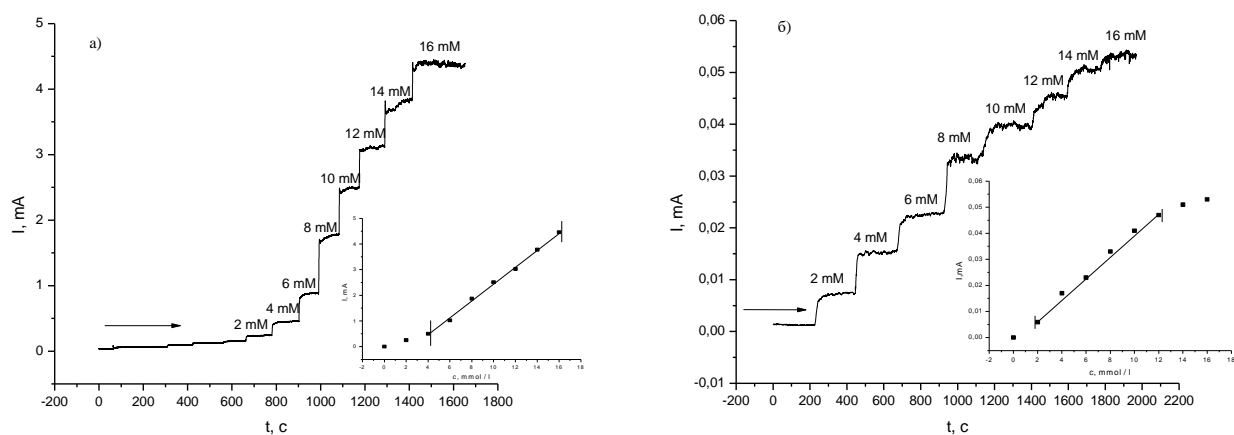


Рис. 3 Хроноамперометричні криві та залежності струму відклику для композиту ПАН-2МАН-Au у буферному розчині: а) рН = 6,86; б) рН = 9,18.

1. Bockris O'M. Fuel Cells / O'M. Bockris and S. Srinivasan // McGraw-Hill, New York – 1969. – Vol. 32. – P.245 – 256.
2. Sokolova E. Einfluss der natur der alkohole auf den mechanismus ihrer elektrooxidation / E. Sokolova // Electrochim. Acta – 1975. – Vol. 20. – P. 323 – 402.
3. Breiter M. Voltammetric study of halide ion adsorption on platinum in perchloric acid solutions / M. W. Breiter // Electrochim. Acta – 1963. – Vol. 8. – P. 925 – 935.
4. Mattioda G. What you cando with glyoxal / G. Mattioda, B. Metevier, P. Guette // Chemtech. – 1983. – Vol.13. – P. 478 – 481.

МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТА СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ ПАР У РОЗЧИНАХ КОСМЕТИЧНИХ МІЮЧИХ ЗАСОБІВ, ОБРАНИХ ЗА ДАНИМИ СОЦІАЛЬНОГО ОПИТУВАННЯ

Пилипенко М.А, Никифорова О.М

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, mariapilipenko1805@gmail.com

У побуті ми практично щоденно зустрічаємося з продуктами хімічної промисловості. Основною складовою частиною СМЗ є органічні поверхнево-активні речовини.

ПАР мають великий спектр застосування: емульгатори і диспергатори, стабілізатори пін, чистячі та миючі добавки. Найпоширенішими ПАР в миючих засобах є лаурил- і лауратсульфати, але у великій кількості вони дуже небезпечні. В Україні на сьогоднішній день дуже актуальна проблема використання найбезпечніших та найефективніших засобів. Тому у роботі об'єкти було обрано за соціологічним **опитуванням**. В даній роботі були проведені дослідження косметичних миючих засобів, які були обрані за результатами соціального опитування. Виміряні: область ККМ, розмір частинок ПАР у складі СМЗ,

оцінена їх миюча здатність. Таким чином в роботі розглянуті актуальні питання хімії поверхнево-активних речовин [1].

Метою роботи було дослідження та порівняння якості деяких косметичних миючих засобів на підставі їх фізико-хімічних властивостей.

Об'єктами дослідження були обрані косметичні миючі засоби: шампуні для волосся «Зелёная аптека», «GARNIER Fructis», «Ив Роше», «Ева натура» и «Чистая линия».

Предметом дослідження є визначення: області ККМ, розміру частинок та рН залежно від концентрації миючого зазобу.

Задача роботи: оцінити якість засобів. Вона оцінена за критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), що визначена *методами* кондуктометрії, поверхневого натягу та віскозиметрії. Досліджена солюбілізаційна здатність та стійкість пін [2]. Також визначено значення рН розчинів досліджених речовин. Для кількісної оцінки були визначені розміри частинок речовин у складі СМЗ. В таблиці наведені результати деяких досліджень.

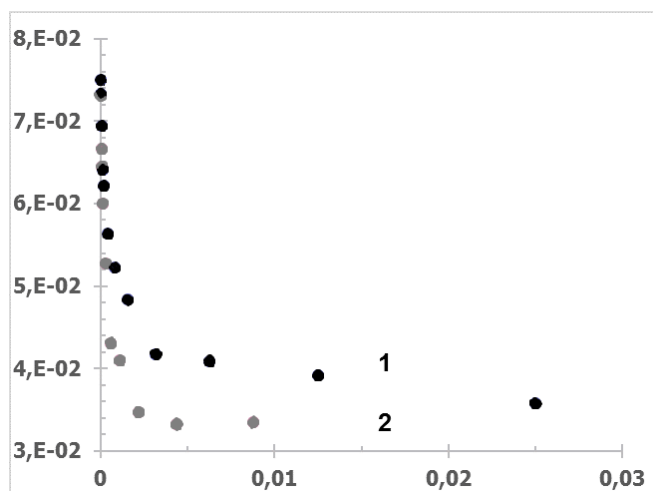


Рис.1. Залежність поверхневого натягу розчинів від концентрації: 1-«Зелена аптека», 2- GARNIER Fructis

Табл.1. Область ККМ для шампунів

Метод дослідження	ККМ, моль/л				
	Ів Роше	Єва натура	Чиста лінія	Гарн'єр Фруктіс	Зелена Аптека
Поверхневий натяг	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Кондуктометрія	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Оцінка миючої здатності СМЗ дає змогу обирати ефективні і водночас економічні засоби, які є найменш шкідливі для людини та довкілля. Дослідження поверхневої активності речовин дає змогу розробляти нові мийні засоби і покращувати їх мийні властивості.

1. Абрамзон А.А. Поверхностно- активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988.- 200 с.; ил.

2. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 598 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОЇ АСОЦІАЦІЇ ПІНАЦІАНОЛУ З ПАР ТА БАРВНИКАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Пономарьов В.К., Мошаренкова О. В., Бутенко С. В., Шаповалов С.А.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

vad.ponomarov@gmail.com

Іонна асоціація барвників знаходить застосування в різних галузях хімії, зокрема аналітичній – для визначення іонів металів, ПАР або органічних добавок у розчинах, у біохімії – для модифікації структур ДНК, у фармацевтичній хімії – для визначення компонентів у лікарських препаратах [1]. З огляду на вагоме практичне застосування, асоціація з участю багатоатомних частинок барвників різних класів нами вже досліджувалася [2–6]. В даній роботі розглядається асоціація ціанінового барвника – пінаціанолу (ПЦ) (рис. 1) з неіонною поверхнево-активною речовиною тритоном X-100 (ТХ, рис. 2) та оксиксантеновим барвником етилеозіном (ЕЕ, рис. 3). Результати спектрофотометричного дослідження порівняно з даними енергетики взаємодії, які отримані методами комп'ютерного моделювання.

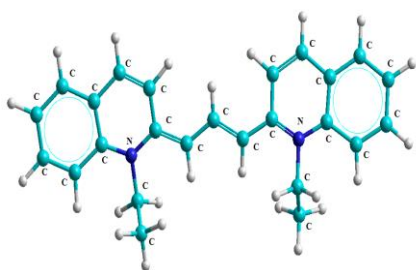


Рис. 1. Пінаціанол

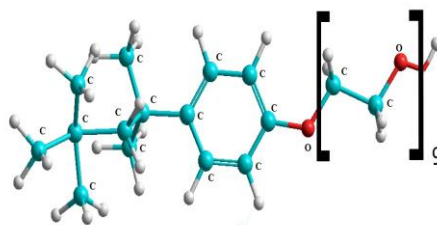


Рис. 2. Тритон X-100

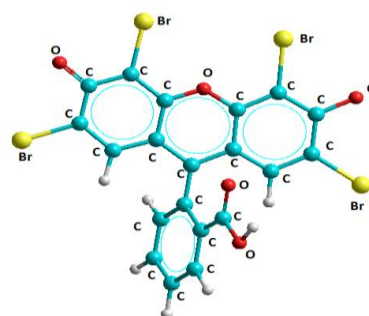


Рис. 3. Етилеозін

ПЦ – 1,1'-діетил-2,2'-хінокарбоціанін – знайшов застосування у дослідженнях полімерів та ультрамікрогетерогенних систем, а також як аналітичний реагент для визначення низки металів або іонних ПАР [1–4].

До його привабливих властивостей належать: стійкість катіонної протолітичної форми ПЦ⁺ на широкому діапазоні рН; здатність до асоціації при низьких (10^{-6} М) концентраціях; високий коефіцієнт молярного поглинання. Спектр розведеного водного розчину ПЦ характеризується максимумами поглинання 600 нм (α -смуга) і 550 нм (β - смуга) (рис. 4).

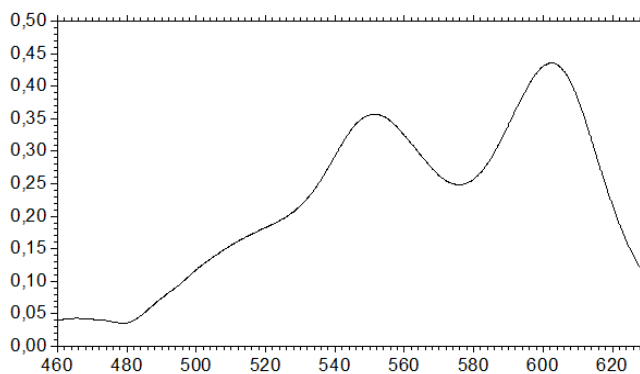


Рис. 4. Спектр поглинання $3,3 \cdot 10^{-6}$ М розчину ПЦ

Спектри поглинання

вимірювалися при кімнатній температурі на спектрофотометрі СФ 46, товщина світлопоглинаючого шару - 1 см. Комп'ютерне моделювання проводилось у програмному пакеті HyperChem для різних вихідних варіантів взаємного розташування протіонів.

Оптимізація структури проводилась методами молекулярної механіки MM+ для вакууму та AMBER для моделювання розчинника – води за допомогою функції Periodic Box. Розрахунки стандартних ентальпії утворення – методом Single-Point (енергії системи в фіксованому стані – при певній конфігурації) – напівемпіричними методами AM1 і PM3. У таблицях даних щодо енергетики взаємодії прийнято, що dH_{CaCl} – розрахована комп'ютерними методами стандартна ентальпія утворення асоціату; ΔdH – різниця між сумарною ентальпією утворення молекул (dH_{Mol1} та dH_{Mol2}) та ентальпією утворення асоціату $\Delta dH = dH_{Mol1} + dH_{Mol2} - dH_{CaCl}$.

На рисунку 5 зображено спектри поглинання сумішей ПЦ з різними концентраціями ТХ. Спектральні зміни свідчать про наявність міжмолекулярних взаємодій при доміцелярних концентраціях ПАР (спектри 1-4). При міцелярних концентраціях спостерігається батохромний зсув смуг поглинання (α та β – смуг) до довгохвильової області спектра внаслідок сольобілізації барвника до міцел (спектри 5-8), що узгоджується з відомим впливом ПАР на світлопоглинання катіонів барвників [1, 4].

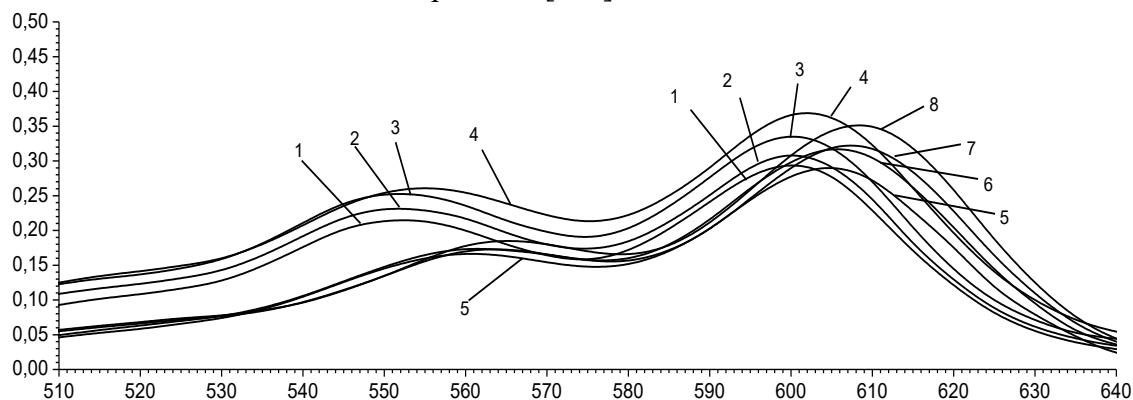


Рис. 5. Спектри поглинання ПЦ ($3,3 \cdot 10^{-6}$ М) при додаванні ТХ.
с (ТХ), $M \cdot 10^{-5}$: 1 – 4,03; 2 – 6,04; 3 – 20,1; 4 – 40,3; 5 – 50,3; 6 – 60,4; 7 – 80,5; 14 – 101.

Результати комп'ютерного моделювання системи ПЦ – ТХ наведено у таблиці 1. Потрібно зазначити, що така асоціація не є енергетично вигідною у вакуумі через відсутність зарядів на одній з частинок. Отримані значення розбіжностей можна вважати статистичними нулями через те, що вони не перевищують похибки для методів АМ1 та РМ3, яка становить 6 ккал/моль. Натомість, у водному середовищі ентальпії утворення багато більше нуля і тому можна зробити висновок, що неспецифічні взаємодії вносять також суттєвий вклад у асоціатоутворення.

Таблиця 1. Енергетика взаємодії «ПЦ+ТХ»

№	Вакуум				Вода			
	АМ 1		РМ 3		АМ 1		РМ 3	
	dH _{CaCl}	Δ dH	dH _{CaCl}	Δ dH	dH _{CaCl}	Δ dH	dH _{CaCl}	Δ dH
1	-20	-6	-14	2				
2	-18	-8	-11	-1	-7687	18584	-6719	16379
3	-16	-9	-9	-3	-8092	18989	-7069	16729
4	-21	-5	-13	1	-7805	18702	-6825	16485
5	-18	-8	-11	-1	-8109	19006	-7089	16749
6	-21	-5	-13	1	-7603	18500	-6747	16407

Взаємодія ПЦ з ЕЕ привертає до себе увагу як потенціальна система для кількісного визначення ПАР або інших органічних компонентів-токсикантів у водному середовищі (пестицидів, ароматичних та поліароматичних вуглеводнів, фенолів). У роботах [1, 8] надані певні результати стосовно можливості практичного застосування подібних іонно-асоційованих сполук. Втім і досі існує необхідність вдосконалення або створення нових методів аналітичної хімії.

На рис. 6 зображено спектри поглинання сумішей ПЦ з ЕЕ з різною концентрацією оксиксантенового барвника. Отримані спектри сумішей барвників свідчать про порушення принципу адитивності оптичної густини. Зниження інтенсивності α -смуги поглинання ПЦ вказує на прояв досить суттєвих катіон-аніонних взаємодій між барвниками. Ці експериментальні дані узгоджуються з результатами комп'ютерного моделювання енергетики асоціації, що представлені в таблиці 2 (напівжирним виділено найбільш енергетично вигідні варіанти, які відповідають глобальному енергетичному мінімуму).

Так, асоціація барвників є енергетично вигідною у водному середовищі, оскільки значення стандартної ентальпії утворення асоціатів «ПЦ+ЕЕ» є значно більшою за сумарне значення цієї величини для кожного з іонів (для ПЦ, ккал/моль: 350 (АМ1), 321 (РМ3); для ЕЕ, ккал/моль: 163 (АМ1), 97 (РМ3)). Також, усі отримані значення ентальпії утворення перевищують похибки для методів АМ1 та РМ3, яка становить 6 ккал/моль.

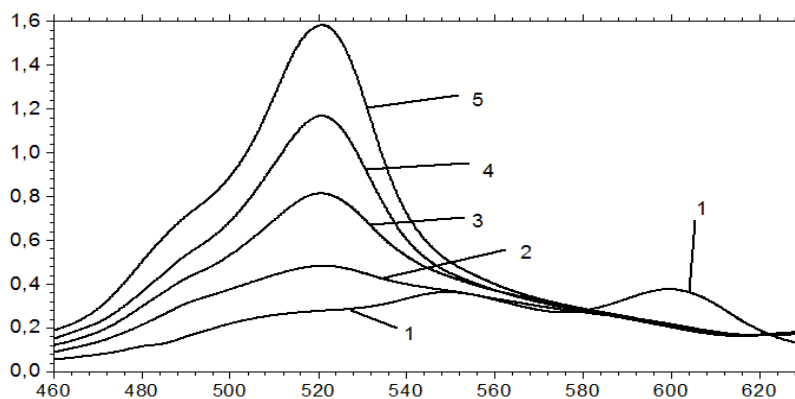


Рис. 6. Спектри поглинання ПЦ ($3,3 \cdot 10^{-6}$ М) при додаванні ЕЕ. Концентрація ЕЕ $\cdot 10^{-6}$, М: 1 – 1,59; 2 – 4,76; 3 – 7,94; 4 – 11,1; 5 – 15,9

Таблиця 2. Енергетика взаємодії «ПЦ+ЕЕ»

№	Вакуум				Вода			
	АМ 1		РМ 3		АМ 1		РМ 3	
	dH _{Cacl}	ΔdH	dH _{Cacl}	ΔdH	dH _{Cacl}	ΔdH	dH _{Cacl}	ΔdH
1	306	207	257	161	-	-	-2076	6798
2	463	50	378	40	-2486	7639	-2186	6966
3	439	74	374	44	-2429	7824	-2147	7152
4	453	60	384	34	-3360	9339	-2971	8491
5	439	74	374	44	-2377	7772	-2106	7111
6	273	240	375	43	-	-	-1933	6375

1. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова. – Харків : ФЛП Бровин А.В., 2017. – 120 с.

2. Shapovalov S.A. Cation-anionic association of Organic Dyes in Aqueous Solutions: Structure and Properties of Associates // Modern Organ. Chem. Res. – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. 195 – 203.

3. Shapovalov S.A. Dissimilar Associates of Dyes in Aqueous Solutions: Experimental Study and Computer Simulation // French-Ukrainian J. Chem. – 2017. – Vol. 5, № 2. – P. 30 – 39.

4. Shapovalov S.A. Association of Quinaldine Red Cation in an Aqueous Solution: the Interaction with Anionic Dyes // AASCIT Journal of Nanoscience (USA). – 2017. – Vol. 3, № 6. – P. 35 – 40.

5. Пат. № 132448 Україна, МПК G01N 21/78, G01N 33/52 (2006.01). Спосіб спектрофотометричного визначення критичної концентрації міцелуутворення катіонних поверхнево-активних речовин у воді / Шаповалов С.А., Пономарьов В.К. (Україна). – № u201809787 ; заявл. 01.10.2018 ; опубл. 25.02.2019 ; Бюл. № 4.

6. Shapovalov S., Ponomariov V. Interaction of Dyes with Cationic Surfactants in Solutions: Determination of Critical Micelle Concentration // Int. Lett. Chem., Phys.? Astronomy. – 2019. – Vol. 81. – P. 27–34.

7. Shapovalov S., Ponomariov V. The “Xanthene Dye – Surfactant” Interactions: Energy and Structures of Nanoassociates //AASCIT Journal of Nanoscience (USA). – 2019.–Vol. 5, No. 1P.1-6.

8. Чернова. Р.К., Козлова Л.М., Шестопалова Н.Б., Рьянова Ю.О. Тест-методы определения некоторых органических токсикантов в водных средах (обзор) // Изв. Саратов. ун-та. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 15 – 22.

ХЕМОСОРБЦІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ ПРИРОДНИМ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ, МОДИФІКОВАНИМ АЗОТОВІСНИМИ ОСНОВАМИ ТА ЛУГАМИ

Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Назар А.П.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, kiosetatyana@gmail.com

Відомо, що у процесах виробництва сульфатної кислоти, випалу сульфідів металів на підприємствах кольорової металургії, під час спалювання кам'яного вугілля, що містить сульфур, на теплових електростанціях і в багатьох інших виробництвах в атмосферне повітря виділяється велика кількість сульфур(IV) оксиду. Тому виникає необхідність розробки високоефективних засобів індивідуального захисту від сульфур(IV) оксиду органів дихання робітників у вигляді респираторів або протигазів. Для їх спорядження необхідно створювати дешеві, доступні та надійні сорбенти. Відома велика кількість способів очищення від сульфур(IV) оксиду повітря та викидних газів промислових підприємств. Серед них особливе місце займають методи, засновані на використанні нітрогеновмісних основ, наприклад, карбаміду, моно-, ді- і триетаноламінів, гідразину, гідроксиламіну та гексаметилентетраміну (ГМТА). Ці сполуки у вигляді водних розчинів або трикомпонентних систем знаходять практичне застосування в абсорбційних системах, однак вони непридатні для застосування в індивідуальних засобах захисту органів дихання. Тому перспективними є тверді хемосорбенти сульфур(IV) оксиду, які можна отримати шляхом закріплення лугів та нітрогеновмісних основ на носіях, якими можуть бути природні сорбенти, зокрема, природний алюмосилікат базальтовий туф (БТ). Тверді хемосорбенти на основі БТ отримували методом його імпрегнування водними розчинами: NaOH; N₂H₄, NH₂OH, ГМТА або NaOH+N₂H₄, NaOH+NH₂OH, NaOH+ГМТА при заданих концентраціях компонентів. Для оцінки захисних властивостей природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу використовували показники: τ_0 – період часу, протягом якого на динамічній кривій поглинання сульфур(IV) оксиду $C = 0$; $\tau_{ГПК}$ – час, потрібний для досягнення ГПК (10 мг/м³), який носить назву часу захисної дії. Видно, що БТ (крива 1) безпосередньо поглинає SO₂: час, впродовж якого на динамічній кривій поглинання сульфур(IV) оксиду $C = 0$ (τ_0), становить 40 хв, а час захисної дії ($\tau_{ГПК}$) 50 хв (рис.). В присутності NaOH (крива 2) $\tau_{ГПК}$ зростає до 90 хв. У разі адсорбції SO₂ неорганічними (гідроксиламін, гідразин) та органічними (гексаметилентетраамін) азотовмісними сполуками, закріпленими на базальтовому туфі, встановлено, що найкращі адсорбційні та захисні властивості виявляють композиції на основі ГМТА ($\tau_{ГПК} = 110$ хв) (крива 5), тоді як у разі гідразину вони менше майже в 10 разів (крива 3). Щодо хемосорбції SO₂ двокомпонентними композиціями, закріпленими на БТ (криві 6-8), встановлено, що тільки у разі сумісної присутності NaOH і ГМТА (крива 8) спостерігається кардинальне покращення захисних ($\tau_{ГПК} = 380$ хв) і адсорбційних властивостей, що свідчить про синергетичну дію цих двох активних компонентів.

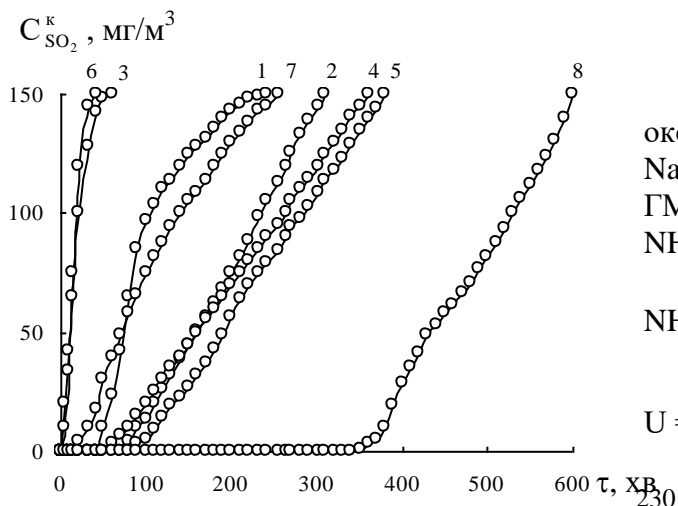


Рис. Динаміка сорбції сульфур(IV) оксиду у присутності БТ (1) та композицій NaOH/БТ (2), N₂H₄/БТ (3), NH₂OH/БТ (4), ГМТА/БТ (5), NaOH-N₂H₄/БТ (6), NaOH-NH₂OH/БТ (7), NaOH-ГМТА/БТ (8)

$C_A = 2 \cdot 10^4$ моль/г (A = NaOH, N₂H₄, NH₂OH, ГМТА); $C_{NaOH+A} = 4 \cdot 10^4$ моль/г

$C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $m_k = 10$ г; $d_3 = 0,75$ мм;

$U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C.

ІЗОВАЛЕНТЕ ЗАМІЩЕННЯ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ СТРУКТУРИ $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ

Романовська К.С., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

romanovska.katya.s@gmail.com

Постійно зростаючий інтерес до складних фосфатів лужних та полівалентних металів обумовлений значним різноманіттям їх складів та структурних типів (NASICON, олівін, лангбейніт, алуїдит та ін.), що передбачають наявність у них фізико-хімічних характеристик цінних для практичного застосування в різних галузях. На сьогодні значна кількість представників даного класу сполук вже є основою ефективних матеріалів різного призначення – люмінофори, сегнетоелектрики, іонообмінні матриці, селективні сорбенти, каталізатори, компоненти натрій-йонних батарей (тверді електроліти, аноди чи катоди). Саме це стимулює проведення дослідження з метою встановлення закономірностей утворення складних фосфатів та встановлення для них зв'язків склад-будова-властивості.

Слід відмітити, що не менш важливими для практичного застосування є складні фосфати лангбейнітового структурного типу (кубічна сингонія, пр. гр. $P2_13$), що розглядаються як ефективні матриці для люмінофорів чи утилізації радіоактивних ізотопів, а також як каталізатори. Кристалохімічна формула даного сімейства сполук є $\text{B}^1\text{B}^2\text{M}^1\text{M}^2(\text{PO}_4)_3$, де M^1 , M^2 – атоми каркасоформуючих металів: M^{IV} чи $\text{M}^{\text{IV}} + \text{M}^{\text{II}}$ (M^{III}); B^1 та B^2 – атоми лужних металів в порожнинних позиціях каркасу. Відомо, що формування таких каркасів в більшості випадків реалізується за участю лужних металів значних розмірів – калію чи рубідію, а вплив на властивості фосфатів може бути здійснений шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення атомів в каркасоформуючих позиціях. Нещодавно з'явилося повідомлення про синтез та дослідження фосфату лангбейнітового типу, каркас якого формують катіони тривалентного феруму, а заряд аніонної підґратки $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ нейтралізують катіони калію та стронцію, що заселяють порожнинні позиції. Зазначений фосфат розглядається як перспективна матриця для іммобілізації радіоактивного стронцію. Однак, актуальним залишається з'ясування можливості формування лангбейнітового типу каркасу з оксигенових поліедрів бісмуту та фосфатних тетраедрів, а також можливості часткового заміщення фосфату ванадатом зі збереженням загального принципу побудови каркасу. Зазначені сполуки можуть бути цікавими при розробці нових матриць для люмінофорів (у разі їх легування йонами РЗЕ) чи фотокаталізаторів.

В роботі наведено результати дослідження можливостей формування фосфату $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ та твердих розчинів на його основі $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ та $3,0$) з використанням методів твердофазного та розплавного синтезу. Встановлено, що формування лангбейнітового типу каркасу за участю бісмуту є можливим лише у випадку фосфат-аніону та незначного його заміщення ванадат-аніоном: $x = 0,1, 0,25$ та $0,5$. При подальшому заміщенні фосфату-ванадатом відбувається руйнування структури з формуванням суміші фаз. В ІЧ-спектрах синтезованих твердих розчинах $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5$) спостерігаються широкі смуги в частотних областях $900\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ та $980\text{--}800\text{ см}^{-1}$, що є суперпозиціями ν_{as} та ν_{s} коливань PO_4 - та VO_4 -тетраедрів, відповідно. Відповідні деформаційні коливання знаходяться в діапазоні $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Відмічено, що зі збільшенням значення x зростає інтенсивність смуг, які відповідають коливанням VO_4 -тетраедрів, при цьому інтенсивність смуг коливань PO_4 -тетраедрів зменшується. Результати термогравіметрії та диференціально-термічного аналізу для зразків складів $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,75}(\text{VO}_4)_{0,25}$ та $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{0,5}$ виявили, що їх температури плавлення є вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а втрата маси становить $0,7\text{--}1,3\%$ мас. та є зумовлена видаленням сорбованої води.

Синтезовані фосфато-ванадати досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття та термогравіметрії і диференціально-термічного аналізу.

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛАГЕНА

Саевич О.В., Чернушенко Е.А.

Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара,
saevichoks@gmail.com

Известно, что коллаген необходим для нормального функционирования двигательной системы человека. Этот белок все шире используется в качестве функциональных пищевых продуктов, основы для лекарственных и кровозаместительных препаратов.

При использовании коллагена необходимо учитывать его физические и химические свойства. Наиболее важными является реакционная способность, которая зависит от структуры белковой молекулы, ее качественного и количественного состава, термических характеристик, заряда поверхности и т.д. Коллаген – полиэлектролит, одной из важнейших его характеристик является значение рН изоэлектрической точки (рI). Из литературы [1] известно, что в изоэлектрической точке, молекула белка электронейтральна и обладает минимальной реакционной способностью. Выше этого значения рН блокируются основные группы белка и молекула приобретает анионный заряд; при уменьшении значения рН блокируются кислотные группы, и заряд молекулы – катионный. Значения рН изоэлектрической точки оказывают большое влияние на реакционную способность коллагена.

Целью работы являлось изучение влияния микроволнового (МВ) поля на физико-химические свойства коллагена, в частности на значение его изоэлектрической точки.

Микроволновое облучение образцов сопровождается резким повышением их температуры. Из данных литературы [1-2] известно, что изменение коллагена под воздействием тепла — сложный процесс. При интенсивном температурном воздействии наблюдается необратимая денатурация белковой молекулы, которая может переходить в ее деструкцию. При умеренном тепловом воздействии происходят структурные изменения, которые сопровождаются нарушением части водородных и ионных связей в молекуле [3]. Такой эффект может сопровождаться изменением некоторых свойств белка. Поэтому экспериментально варьировали параметры (мощность и время) микроволнового воздействия. Подобраны оптимальные параметры воздействия микроволнового поля: мощность 100 Вт и время – 5 мин.

В работе были определены значения рI образцов коллагена без и с применением воздействия МВ-поля. Определение изоэлектрических точек образцов коллагена проводилось графическим методом. Показано, что для исследованных образцов контрольного коллагена и образцов после МВ-воздействия значения рI равны 5 и 6 соответственно.

Установлено, что смещение рН в сторону от изоэлектрической точки белка способствует повышению его влагосвязывающей способности, влияет на гидратацию. Все это позволяет предположить, что при воздействии микроволнового поля происходит изменение гидратной оболочки белка, что может влиять на его реакционную способность.

1. Драббе А. Практическая химия белка. – М.: Мир, 1989. – 623 с.
2. Mattos, D. Ringe. Proteins in organic solvents // Curr. Opin. Struct. Biol. – 2001. – 11, № 6, –Р. 761–764.
3. Friesen A.D., Matyushov D.V. Non-Gaussian statistics of electrostatic fluctuations of hydration shells. // J. Chem. Phys. – 2011 – 135, № 10 – P.104501.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ТЕМПЛАТУ І СОРБОВАНИХ ІОНІВ НА СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ТА ФОСФАТУ ЦИРКОНІЮ

Сенчило Є.В.

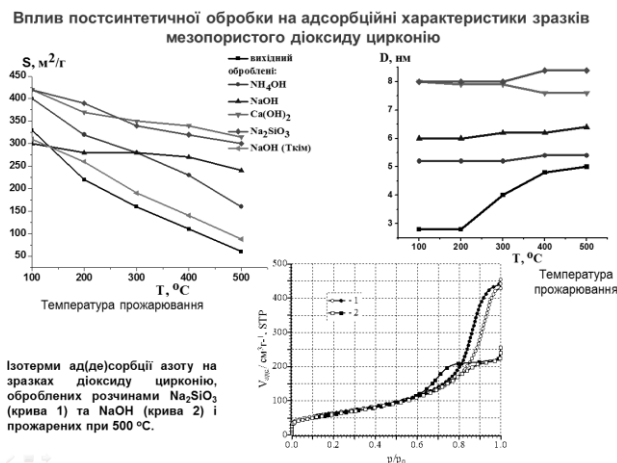
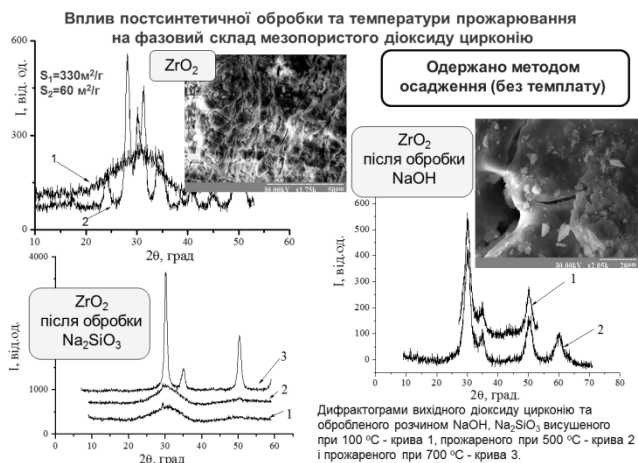
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Jane_Senchylo@ukr.net

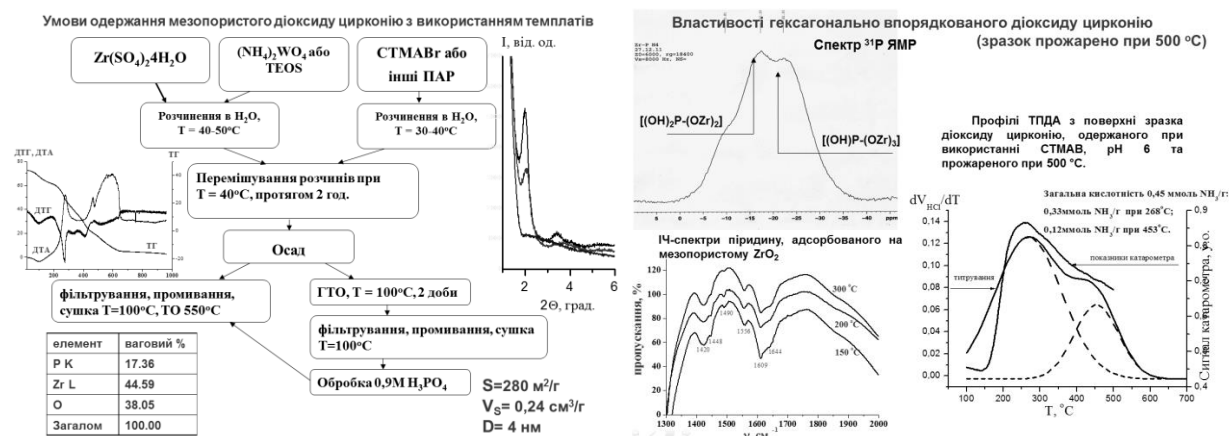
Матеріали на основі діоксиду та фосфату цирконію використовують як сорбенти, носії каталізаторів, каталізatori, іонообмінники тощо. Робота дослідників направлена на контроль текстурних характеристик, їх зміни в залежності від умов одержання. У відомих роботах досліджено різні методи синтезу матеріалів на основі діоксиду цирконію: як з використанням традиційного методу осадження так і з використанням катіонних, аніонних, амфотерних, нейтральних та інших поверхнево-активних речовин (ПАР). Оскільки, однією з найважливіших умов використання ZrO_2 в каталізі є наявність низькотемпературної тетрагональної модифікації, а також високої кислотності матеріалів на його основі існує ряд проблем пов'язаних з специфічністю діоксиду цирконію. Зокрема, однією з них є близькість температур власної кристалізації (суміш тетрагональної та моноклінної модифікацій) діоксиду цирконію і вилучення темплатуючої речовини, що не дає можливості отримати матеріали з впорядкованою мезоструктурою і високою питомою поверхнею близькою до кремнеземних мезопористих молекулярних сит (ММС). Іншою проблемою є підвищення кислотності одержаних матеріалів оскільки відомо, що діоксид цирконію широко використовується в процесах гетерогенного каталізу, зокрема, в реакціях ізомеризації алканів при низькій температурі, селективного каталітичного відновлення оксидів азоту вуглеводнями тощо. Фосфати цирконію використовують як іонообмінники та каталізatori практично в усіх типах кислотно-основних і окислювально-відновних процесів (дегідратація ізопропанолу-2, ізомеризація алканів, дегідрогенізація етилбензолу, окислення етилену, в реакції синтезу метилізобутилкетону та Фішера-Тропша тощо). Таким чином, розроблення методів одержання термостабільних впорядкованих мезопористих матеріалів на основі діоксиду та фосфату цирконію, стійких при підвищених температурах з достатньо розвиненою питомою поверхнею, високими показниками кислотності є актуальним науковим завданням.

Одним із способів регулювання дисперсності діоксиду цирконію може бути золь-гель синтез, з допомогою якого можна варіювати в широких межах умови одержання. В результаті проведених досліджень встановлено, що обробка гідрогелю гідроксиду цирконію в лужному середовищі дає можливість регулювати структуру діоксиду цирконію. З'ясовано вплив катіонів натрію, калію, кальцію, барію, лантану, а також силікатних і фосфатних іонів на структуроутворення нанорозмірного діоксиду цирконію. Показано, що введення катіонів кальцію і силікатних іонів сприяє затримці власної кристалізації діоксиду цирконію до 700 °C, а також стабілізації при температурах до 1000°C тетрагональної фази і нанорозмірних часток діоксиду цирконію. Введення катіонів (до 3% мас.) пасивує процес розчинення-переосадження речовини, який сприяє перебудові структури і росту розміру часток.

Сорбовані катіони, через зв'язки з іонами кисню каркасу, впливають, відповідно до їхньої природи (розміру, валентності і електронегативності), на розподіл ефективних зарядів і електронної щільності ближнього оточення, що також може (у випадку Ca^{2+} , наприклад) сприяти фіксації координаційного стану атомів і, в цілому, хімічної будови вихідного діоксиду цирконію, утруднювати перегрупування атомів при підвищенні температури і структурні перетворення (кристалізацію, перекристалізацію), які характерні для чистої (безкатіонної), що дає можливість одержання стабільного нанорозмірного (5 – 18 нм) однорідномезопористого діоксиду цирконію з розміром пор в межах 5 – 7 нм.

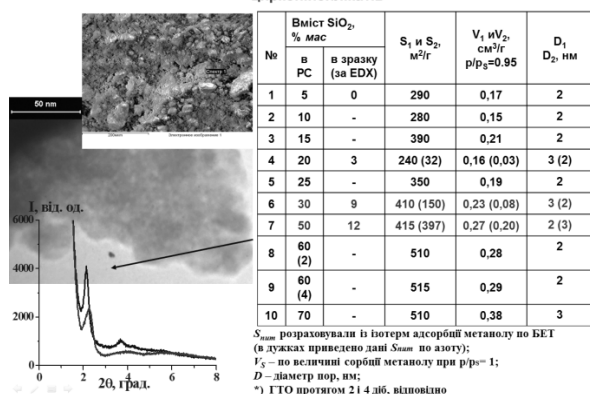


Також розроблено оптимальний метод синтезу мезоструктурного діоксиду цирконію. З'ясовано, що змінюючи природу поверхнево активної речовини (катионні, аніонні, неіоногенні ПАР та аміни) можна варіювати структуру одержаних матеріалів (гексагональна чи ламелярна). Показано, що необхідною умовою одержування матеріалів на основі діоксиду цирконію з упорядкованою гексагональною мезоструктурою та розвиненою питомою поверхнею, є використання катионних ПАР, іона-посередника та постсинтетичної обробки розчином ортофосфорної кислоти.

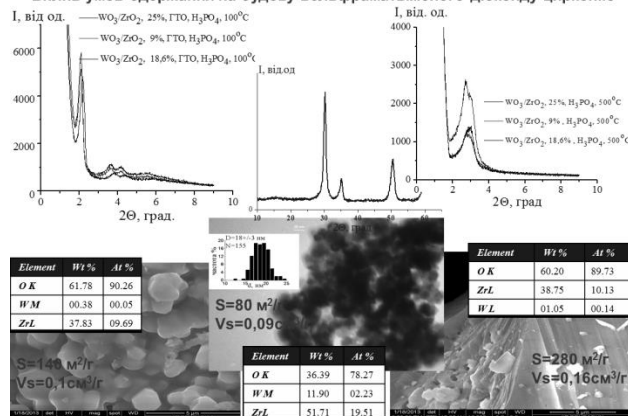


Розроблено метод одержання мезопористих молекулярних сит типу MCM-41 на основі $ZrO_2 \cdot SiO_2$ та $ZrO_2 \cdot WO_3$. Методами ІЧ- спектроскопії та ТПДА встановлено, що кислотність мезоструктурних нанорозмірних бінарних зразків цирконійсилікатів залежить від їх складу. З використанням РФА встановлено, що мезоструктура бінарних і трьохкомпонентних зразків на основі оксидів цирконію і кремнію, а також цирконію і вольфраму зберігається при термодетемплатуванні. Показано, що питома поверхня збільшується з ростом вмісту діоксиду кремнію чи оксиду вольфраму, в гібридних зразках $ZrO_2 \cdot SiO_2$ та $ZrO_2 \cdot WO_3$ відповідно, що являється важливою характеристикою для адсорбції, каталізу тощо.

Вплив вмісту SiO_2 в PC на адсорбційні характеристики мезопористих цирконійсилікатів

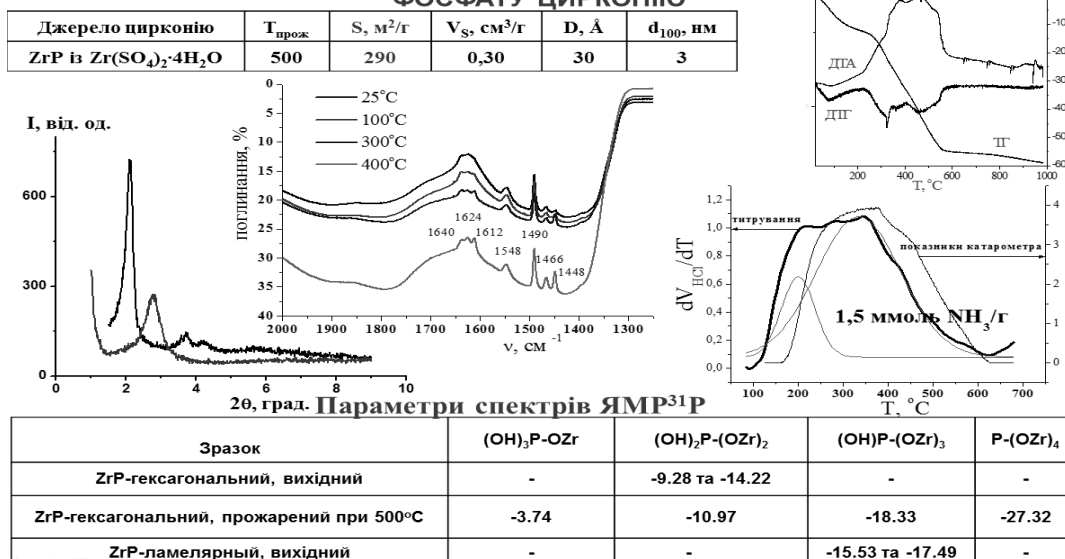


Вплив умов одержання на будову вольфраматвмісного діоксиду цирконію



Визначено вплив умов одержання на структуру та адсорбційні властивості мезопористого фосфату цирконію.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, АДсорбційні характеристики, хімічну природу поверхні ФОСФАТУ Цирконію



Проведене дослідження показало можливість одержання термічно стабільних гексагонально впорядкованих мезопористих матеріалів фосфату цирконію та виявити деякі особливості його формування в залежності від умов синтезу. Методами РФА, ДТА, ТПДА, ІЧ – спектроскопії каркаса та піридину, ЯМР ^{31}P встановлено, що їх формування можливе вже при кімнатній температурі (що в значній мірі спрощує процес синтезу) при використанні катіонних та неіоногенних ПАР, комплексоутворювача та пост синтетичної обробки ортофосфорною кислотою. Встановлено, що в залежності від форми впорядкування (гексагональна, ламелярна) змінюються як адсорбційні характеристики ($S_{\text{BET}}=260\text{--}26 \text{ m}^2/\text{g}$) фосфату цирконію, так і концентрація кислотних центрів ($1,5\text{--}0,06 \text{ ммоль}/\text{г}$) і розподіл їх за силою. Показано, що введення катіонів натрію підвищує термостабільність одержаних матеріалів, хоча текстурні характеристики дещо знижуються.

Одержані мезопористі діоксид та фосфат цирконію, а також матеріали на їх основі, що характеризуються наявністю тетрагональної модифікації, однорідної мезопористості, розвиненої питомої поверхні та сорбційного об'єму пор, а також кислотних центрів різної сили, можуть знайти застосування як каталізатори та носії каталізаторів в багатьох гетерогенно-каталітичних процесах.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tb-Li-Sn

Стецьків А.О.¹, Павлюк В.В.²

¹Івано-Франківський національний медичний університет, andriystetskiv69@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка

Системи за участю рідкісноземельних металів, *p*-елементів IV групи та лужних металів залишаються маловивченими. Сьогодні синтезовано силіциди, германіди та станіди лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей [1-4].. Проте систематичне дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем складу РЗМ–Li–Sn за певних температур не проводилось. Метою нашої роботи було вивчення взаємодії компонентів у системі Tb–Li–Sn за температури 400 °С.

Для дослідження виготовлено 38 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Tb з вмістом основного компонента не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Sn – 0,9999 мас. частки). Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 400 °С впродовж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (Fe *Kα*-випромінювання) та URD-6 (Cu *Kα*-випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu *Kα*₁-випромінювання) при кімнатній температурі.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [5] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [6] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводились за допомогою програм WinCSD [7] та FullProf 98 [8].

За температури відпалу у потрійній системі Tb–Li–Sn підтверджено існування бінарних фаз подвійних систем Tb–Sn та Li–Sn, а також тернарної фази TbLiSn₂, яку досліджено раніше [1]. Крім цієї фази, в системі Tb–Li–Sn при 400 °С методом порошкової дифракції визначено існування ще двох нових тернарних сполук TbLiSn та Tb₄LiSn₄. Кристалічну структуру встановлено для фази TbLiSn, яка кристалізується у структурному типі YLiSn. Для сполуки приблизного складу Tb₄LiSn₄ кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісного монокристала або хоча б однофазного зразка.

За температури 400 °С у системі також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Tb₅Sn₃ за допомогою введення атомів Літію в октаедричні пустоти вихідної сполуки. Граничним складом цього твердого розчину є Tb₅LiSn₃, причому структуру уточнено за допомогою методу монокристалу. Варто зазначити, що вона є впорядкованою і належить до структурного типу Hf₅CuSn₃. Кристалографічні характеристики знайдених фаз наведені в таблиці.

Кристалографічні характеристики сполук системи Tb–Li–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Tb ₅ LiSn ₃	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	<i>P6₃/mcm</i>	0,9012	–	0,6574
TbLiSn ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4301	1,803	0,4401
TbLiSn	YLiSn	<i>hP24</i>	<i>P6₃mc</i>	0,9308	–	0,7356
Tb ₄ LiSn ₄

1.Павлюк В.В., Печарский В.К., Бодак О.И., Сколосдра Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станниды редкоземельных металлов и лития // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №7. С. 1145-1148.

2.Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The $RELi_xSn_2$ ($RE=La-Nd$, Sm , and Gd ; $0 \leq x < 1$) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities // J. of Solid State Chemistry. 2014. Vol. 211. P. 95–105.

3.Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like Sn_6^{12-} : Synthesis of $Li_2Ln_5Sn_7$ ($Ln=Ce$, Pr , Sm , Eu) with an open-chain heptane-like Sn_7^{16-} instead // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 4044-4048.

4.Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in $Li_{9-x}EuSn_{6+x}$, $Li_{9-x}CaSn_{6+x}$, $Li_5Ca_7Sn_{11}$, $Li_6Eu_5Sn_9$, $LiMgEu_2Sn_3$, and $LiMgSr_2Sn_3$ // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. P. 5361-5369.

5.Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: University of Lausanne, 1966.

6.Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

7.Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Fppl Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803-805.

8.Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 1998.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕТРАРНОЇ ФАЗИ $Cu_{1,25}Ga_2In_{4,25}S_{10}$

Тищенко П. В.¹, Іващенко І. А.¹, Гулай Л. Д.¹, Олексюк І. Д.¹

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, tyrokvv54@gmail.com

Пошук нових багатокомпонентних сполук є важливим напрямком розвитку сучасної напівпровідникової техніки. Халькогеніди Cu , Ga , In мають значне практичне застосування як матеріали для сонячних елементів, детекторів іонізуючого випромінювання, йонних батарей [1]. Вивчення кристалічної структури сполуки $Cu_{1,25}Ga_2In_{4,25}S_{10}$ є одним із етапів систематичного дослідження характеру взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі $Cu_2S_3 - Ga_2S_3 - In_2S_3$.

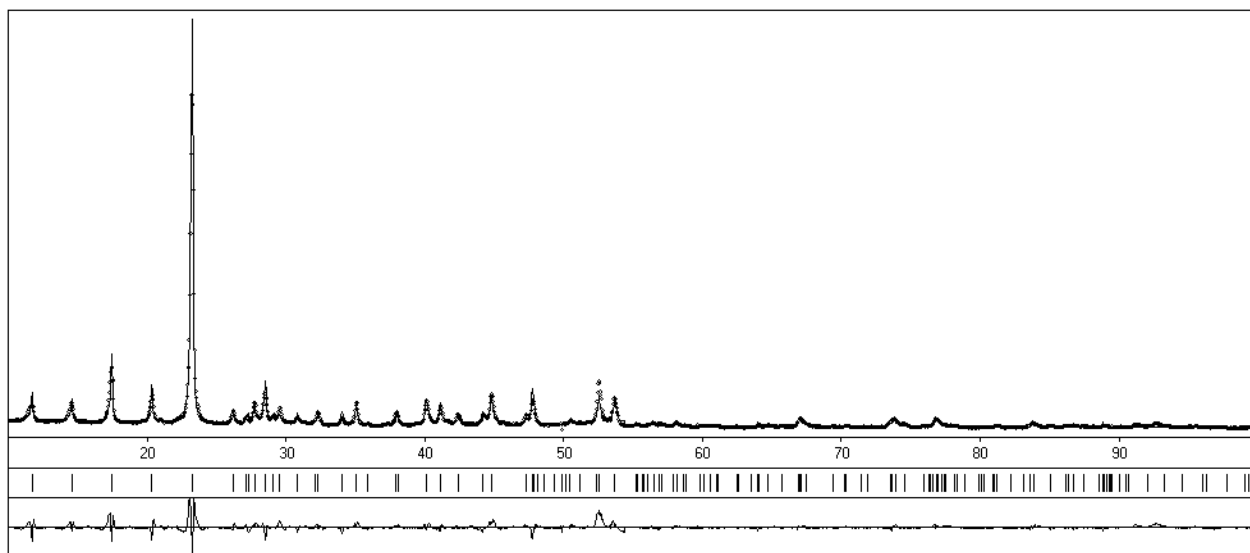
Зразок стехіометричного складу $Cu_{1,25}Ga_2In_{4,25}S_{10}$ (наважка 1 г) готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованій до залишкового тиску 10^{-2} Па кварцовій ампулі. Синтез проводили у муфельній печі. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Для встановлення рівноважного стану синтезованого сплаву проводили гомогенізуючий відпал за температури 820 К тривалістю 500 годин. Після закінчення відпалу проводили гартування у 25 % водний розчин $NaCl$ з подрібненим льодом.

Масив експериментальних інтенсивностей отримано з допомогою полікристалльного дифрактометра ДРОН-4-13. Обробку даних здійснювали за допомогою програми PDWin. Обрахунок структури сполуки здійснювали за допомогою програми WinCSD.

При дослідженні квазіпотрійної системи $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$ виявлено існування тетрарної фази $Cu_{1,25}Ga_2In_{4,25}S_{10}$. Аналіз hkl індексів рефлексів вказав на тригональну сингонію, пр. гр. $R-3m$, у якій проведено розшифровку та уточнення структури. Результати розрахунку кристалічної структури наведені в табл. 1-3, рис. 1.

Таблиця 1 Кристалічна структура тетрарної фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$

Емпірична формула	$\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$
Просторова група	P-3m
Періоди елементарної комірки, нм	$a=0,38237(3)$, $c=3,0870(2)$
V , нм ³	0,39088(8)
Кількість атомів в комірці	17,5
Розрахована густина (г/см ³)	4,3644(9)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	683,11
Випромінювання, довжина хвилі (нм)	CuK α ; 0,154178
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	25
R_i ; R_p	0,0922; 0,3083
Шкальний фактор	1,42(4)
Вісь текстури і параметр	[0 0 1]; -0,081(2)

**Рис. 1.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$ Таблиця 2 Параметри атомів у структурі фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$V_{\text{ізот.}} \times 10^2$, нм ²
M1	2c	0	0	0,1944(3)	0,625 Cu + 0,375 In	0,5
In1	2d	0,33333	0,66667	0,9068(7)	0,33	0,5
In2	2d	0,33333	0,66667	0,3126(2)	1	0,5
S1	2d	0,33333	0,66667	0,0398(9)	1	0,5
S2	2d	0,33333	0,66667	0,6362(10)	1	0,5
S3	2d	0,33333	0,66667	0,2220(9)	1	0,5
S4	2d	0,33333	0,66667	0,8279(10)	1	0,5
S5	2d	0,33333	0,66667	0,4309(8)	1	0,5
Ga1	2d	0,66667	0,33333	0,0312(9)	0,5	0,5
In3	2c	0	1	0,5417(4)	0,42	0,5
Ga2	2c	0	1	0,9400(8)	0,5	0,5

У структурі тетравної фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$ (рис. 2) статистична суміш M1 (Cu + In) займає одну правильну систему точок (2c) і має октаедричне оточення $[\text{M}_1\text{S}_3\text{S}_4]$. Уточнення складу статистичної суміші M1 (Cu + In) вказало на зайнятість у співвідношенні 2 : 1 відповідно (0,625 Cu + 0,375 In). Атоми Ga займають дві правильні системи точок (2d і 2c). Атоми Ga1 (2d) розміщені в центрах тетраедрів $[\text{Ga}_1\text{S}_1\text{S}_3]$, положення Ga1 (2d) заповнене наполовину. Атоми Ga2 (2c) мають трикутне оточення $[\text{Ga}_2\text{S}_1\text{S}_2]$, положення Ga2 (2c) заповнене наполовину. Атоми In займають три правильні системи точок (2d і 2c). Атоми In1 (2d) і In2 (2d) оточені тетрадрами $[\text{In}_1\text{S}_4]$, $[\text{In}_2\text{S}_2\text{S}_3]$, положення In1 (2d) заповнене на третину (0,33), положення In2 (2d) заповнене повністю. Атоми In3 (2c) мають трикутне оточення $[\text{In}_3\text{S}_5]$, положення In3 (2c) заповнене приблизно наполовину (0,42).

Таблиця 3 Міжатомні відстані та координаційні числа атомів M, Ga, In у структурі фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$

Атоми	Міжатомні відстані, нм	К. ч.
M1 – 3S4	0,23125	6
– 3S3	0,23664	
Ga1 – 1S1	0,21918	4
– 3S1	0,22236	
Ga2 – 1S1	0,22940	3
– 2S1	0,22941	
In1 – 4S4	0,24357	4
In2 – 3S2	0,27152	4
– 1S3	0,27969	
In3 – 3S5	0,23642	3

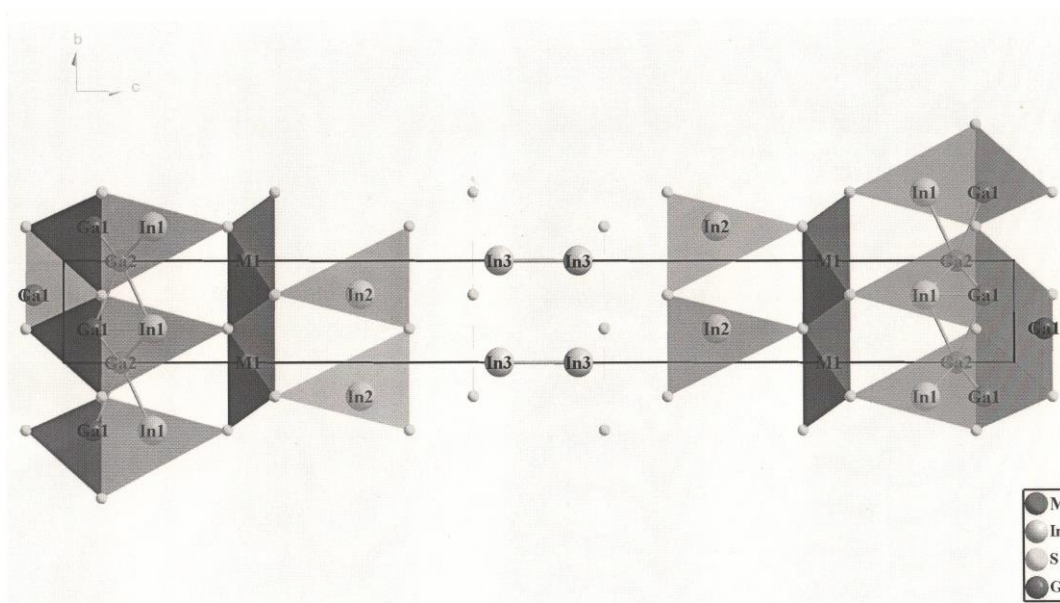


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів M, Ga та In у структурі фази $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$

Defect analysis of sprayed $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films using photoluminescence studies / R. Jayakrishnan, T. T. John, C. Sudha Kartha [et al.] // Semicond. Sci. and Technol. – 2005. – V. 20. – P. 1162.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ $\text{CoCl}_2/\text{П-БЕНТ}$ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

Труба А.С., Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Герега Д.А.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, truba@onu.edu.ua

Низькотемпературні каталізатори розкладання озону в своєму складі містять d-метали у вигляді катіонів, металокомплексів, оксидних і відновлених форм, а також носії, природа яких має суттєвий вплив на активність каталізатора. В роботах [1-4] нами показана перспективність використання у якості доступних та дешевих носіїв металокомплексних каталізаторів редокс-процесів природних алюмосилікатів різного походження (кліноптилоліту, базальтових туфів, трепелів тощо).

У роботі в якості носія використовували бентоніт Дашуковського родовища України, що відповідає технічним умовам ТУ У 14.2-00223941-006: 2010, наступного хімічного складу, в мас. %: SiO_2 – 49,6; Al_2O_3 – 13,5; Fe_2O_3 – 7,2; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3,67; MgO – 2,0. Для отримання імпрегнованих композицій $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ використовували водно-спиртові розчини CoCl_2 , щоб уникнути набухання природного бентоніту. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено поліфазовий склад природного бентоніту та виявлено, що при закріпленні хлориду Co(II) спостерігається збільшення базальної відстані у фазі монтморілоніту, що свідчить про входження йонів кобальту в міжшаровий простір.

На рис. 1 представлені кінетичні залежності зміни кінцевої концентрації озону в часі при розкладанні озону зразками $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ при різних $C_{\text{Co(II)}}$. Видно, що при модифікуванні природного бентоніту (крива 1) етиловим спиртом (крива 2) або водно-спиртовими розчинами хлориду кобальту(II) (криві 3-8) активність композицій зростає.

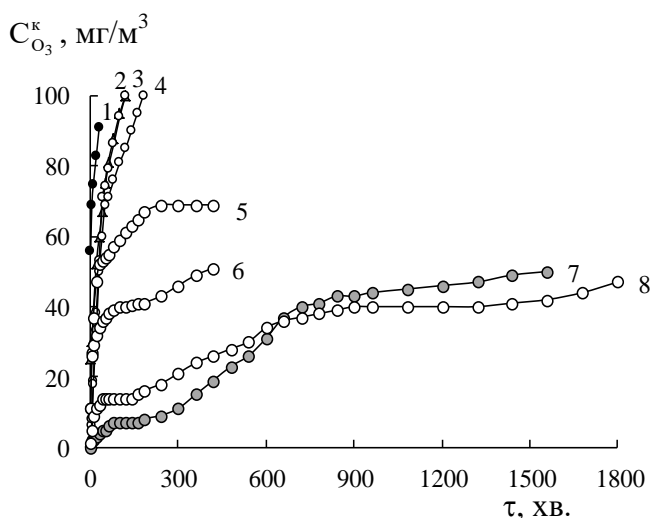


Рис. 1. Зміна $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ у часі при розкладанні озону природним бентонітом (1), зразком $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{П-Бент}$ (2) і композиціями $\text{CoCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{П-Бент}$ при різних $C_{\text{Co(II)}} \cdot 10^5$, моль/г: 3 – 0,012; 4 – 0,12; 5 – 1,2; 6 – 6,0; 7 – 12,0; 8 – 24,0 ($C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 100 \text{ мг/м}^3$)

Необхідно відзначити, що на початковому етапі реакції (20 хв.) всі зразки характеризуються інтенсивним зростанням кінцевої концентрації озону, а подальша зміна $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ визначається вмістом хлориду кобальту(II). Видно, що при $C_{\text{Co(II)}} \leq 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г (криві 3, 4) кінцева концентрація озону стрімко наростає і вже через 120-180 хв. на виході з реактору $\tilde{N}_{\text{I}_3}^{\text{е}} = \tilde{N}_{\text{I}_3}^{\text{н}}$. Зі збільшенням концентрації CoCl_2 (рис. 1, криві 5-8) зміна $\tilde{N}_{\text{I}_3}^{\text{е}}$ відбувається більш плавно зі встановленням режиму близького до стаціонарного. Із таблиці видно, що для композицій $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ зі збільшенням концентрації кобальту(II) хлориду зростають час напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) та кількість розкладеного озону ($Q_{1/2}$).

Таблиця Вплив $C_{Co(II)}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками $CoCl_2/П\text{-}Бент$ ($\tilde{N}_{i_3}^i = 100 \text{ мг/м}^3$)

$C_{Co(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W_{п} \cdot 10^{10}$, моль/г·с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, хв.	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^5$, моль O_3
П-Бент	15,4	0,5	1	173,0	1,08*
$C_2H_5OH/П\text{-}Бент$	31,2	2,6	18	6,4	2,09
0,012	35,0	4,3	28	4,1	3,16
0,12	35,0	4,4	30	3,8	3,24
1,2	31,2	2,6	30	3,8	2,66
6,0	31,2	2,8	420	0,3	45,6
12,0	35,0	11,1	1560	0,07	206,0
24,0	34,7	6,5	> 1800**	< 0,06**	236,0**

* – кількість розкладеного озону на момент закінчення дослід ($\tilde{N}_{i_3}^e = \tilde{N}_{i_3}^i$)

** – дослід закінчили при $\tilde{N}_{i_3}^e < 0,5 \tilde{N}_{i_3}^i$.

Вплив концентрації озону в діапазоні від 10 до 400 мг/м³ досліджували при сталих концентраціях кобальту(II) $1,2 \cdot 10^{-5}$ і $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 2). Видно, що для обох зразків в діапазоні від 10 до 200 мг/м³ спостерігається встановлення тривалих стаціонарних ділянок при різних $C_{O_3}^k$ (табл. 2), тоді як при $\tilde{N}_{i_3}^i = 400 \text{ мг/м}^3$ кінцева концентрація озону на виході з реактора наростає протягом усього дослід.

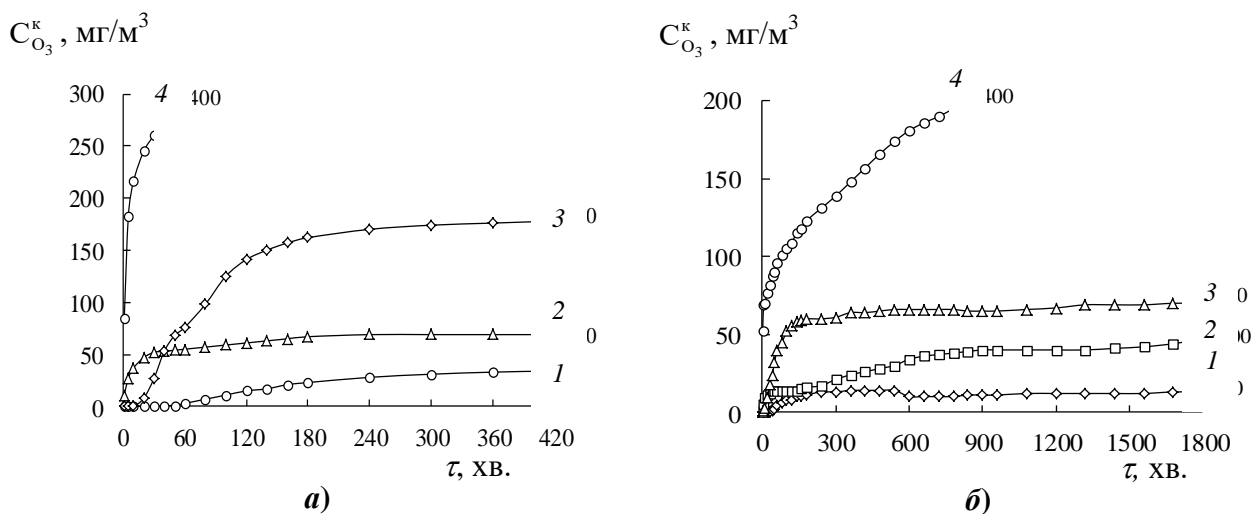


Рис. 2. Вплив початкової концентрації озону на зміну $\tilde{N}_{i_3}^e$ у часі при розкладанні озону композиціями $CoCl_2/П\text{-}Бент$ при різних $C_{O_3}^n$, мг/м³: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400

а) $C_{Co(II)} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г;

б) $C_{Co(II)} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Аналіз кінетичних і стехіометричних параметрів реакції показав, що зі збільшенням початкової концентрації озону в озono-повітряній суміші пропорційно зростає початкова швидкість реакції ($W_{п}$), що вказує на перший порядок реакції по озону на початковому етапі реакції, який змінюється з часом, що свідчить про протікання реакції за радикально-ланцюговим механізмом.

Деактивація досліджуваних комплексів обумовлена адсорбцією води із озono-повітряної суміші або окисненням Co(II) до Co(III) , що виявляється у зміні забарвлення з блакитного на темно-сіре при $C_{\text{Co(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Простим способом видалення адсорбованої води є сушіння зразків при температурі 110°C до сталої маси. За таких умов зразки не змінюють свого забарвлення, а повторне їх використання у реакції розкладання озону не забезпечує високий ступінь перетворення (рис. 3, криві 2, 4). Більш ефективним способом є регенерація зразків шляхом відновлення Co(III) до Co(II) азотовмісними реагентами, наприклад гідрaziном (рис. 3, крива 5).

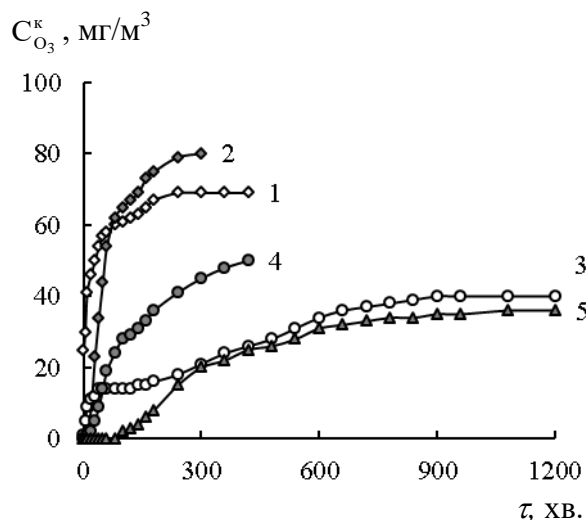


Рис. 3. Зміна $C_{\text{O}_3}^k$ у часі при розкладанні озону вихідними (1, 3) та регенованими (2, 4, 5) зразками $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ при різних $C_{\text{Co(II)}}$: 1, 2 – $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г; 3-5 – $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г ($\tilde{N}_{\text{I}_3}^{\text{I}} = 100$ мг/м³)

Таким чином, при дослідженні кінетики розкладання озону модифікованими зразками бентоніту встановлено, що безпосередній внесок носія в кінетику реакції – мінімальний; кінетичні та стехіометричні параметри реакції визначаються вмістом хлориду кобальту (II) і концентрацією озону в озono-повітряній суміші. Питома кількість озону, яке визначається на момент припинення подачі озono-повітряної суміші в реактор, зростає зі збільшенням вмісту Co(II) в складі каталізатора.

1. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березіна Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II) , Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – 15, № 12-13. – С. 10-16.

2. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврій. нац. ун-ту імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія. – 2013 – 26 (65), № 4. – С. 358-371.

3. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – 8, N 1-2. – P. 32-38.

4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Polon. A. – 2018. – 133, N 4. – P. 1074-1078.

ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ ВИЛУЧЕННЯ ТА СКЛАДУ КИСЛОТНОГО КОМПОНЕНТУ ПРОДУКТІВ ЗНЕВОДНЕННЯ ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ

Філіпова П.О., Антратцева Н.М.

Національний університет біоресурсів і природокористування України

aspirant_nubipu@ukr.net

Сучасні функціональні матеріали на основі неорганічних фосфатів здебільшого одержують термічною обробкою гідратованих солей, яка супроводжується складними твердофазними перетвореннями. Продукти часткового і повного зневоднення кристалогідратів мають різний склад і відповідно різні фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. В продуктах термообробки дигідрофосфатів двовалентних металів, наприклад, утворюється гетерогенна суміш конденсованих фосфатів зі ступенем поліконденсації 2-9 (сольовий компонент), і вільні моно- і поліфосфатні кислоти (кислотний компонент). Повністю зневоднений фосфат – циклотетрафосфат – продукт їх взаємодії [1].

Визначення аніонного складу сольового компонента продуктів зневоднення гідратованих фосфатів описано [2]. Визначення умов вилучення та складу кислотного компонента потребує додаткового дослідження та конкретизації. Вирішенню саме цих питань присвячена дана робота.

Для дослідження готували модельні зразки моно- і поліфосфатних кислот (включаючи пентафосфатну) відомого аніонного складу. Екстракцію кислот, здійснювали осушеним ацетоном. Для визначення умов найповнішого вилучення кислот модельні зразки декілька разів обробляли ацетоном з наступним аналізом загального вмісту кислот (у перерахунку на P_2O_5). Враховуючи присутність у зразках високомолекулярних кислот, визначення їх загального вмісту виконували ваговим методом після їх деструкції до монофосфатної кислоти. Повне гідролітичне руйнування зв'язків Р-О-Р, як було встановлено в окремій серії дослідів, відбувається нагріванням водних розчинів кислот при 80-90°C протягом трьох годин.

Аніонний склад конденсованих фосфатних кислот визначали методом кількісної хроматографії аналогічно описаному в [1].

Результати визначення умов вилучення з модельних зразків моно- і поліфосфатних кислот наведено на рис. Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про те, що фосфатні кислоти практично повністю переходять в ацетонові витяжки внаслідок трьохкратної обробки зразка (тривалість кожної екстракції становить 30 хв.).

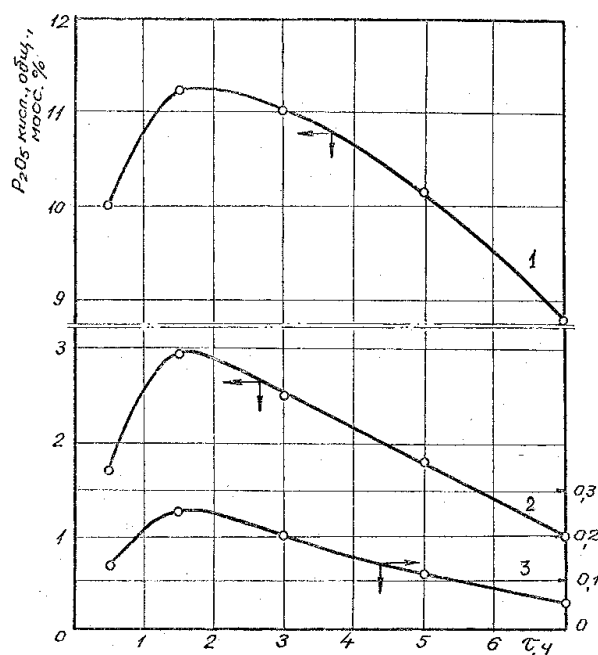


Рис. Загальний вміст моно- і поліфосфатних кислот (% мас., у перерахунку на P_2O_5):
1 – перша екстракція, 2 – друга, 3 – третя.

Результати визначення аніонного складу фосфатних кислот, що містяться у контрольних зразках, наведено в табл.

Таблиця. – Аніонний склад поліфосфатних кислот

Склад контрольного зразка поліфосфатних кислот, P_2O_5 , % мас.		Знайдено за результатам и аналізу*	Помилка визначення	
			Відносна, %	Середня квадратична
Загальний вміст,	13,74	13,31	3,13	3,41
у тому числі:				
моно-	4,33	4,26	1,62	0,77
ди-	3,14	3,00	4,46	0,93
три-	2,47	2,41	2,43	0,51
тетра-	3,38	2,27	3,78	0,71
пента-	1,42	1,37	3,52	0,37

* Середнє з п'яти паралельних визначень.

Отже, для практично повного вилучення з продуктів зневоднення гідратованих фосфатів кислотного компоненту (моно- і поліфосфатних кислот) їх екстрагують осушеним ацетоном (трьохкратна обробка зразка, тривалість кожної екстракції 30 хв.). Визначення аніонного складу конденсованих фосфатних кислот виконують методом хроматографії на папері з кількісною оцінкою кожного з полімерних аніонів.

1. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Термічні властивості $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і продуктів його зневоднення // Біоресурси і природокористування. – 2014. – Т. 12, № 5-6. – С. 28–35.

2. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Термические превращения дифосфатов твердого раствора $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ // Укр. хим. журн. – 20011. – Т. 77, № 9-10. – С. 15–20.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ CdTe ТА $Zn_xCd_{1-x}Te$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Денисюк Р.О.¹, Панасюк Д.Ю.³, Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

³ Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр

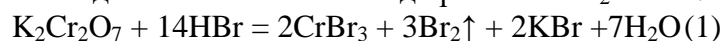
Напівпровідникові матеріали типу $A^{IV}B^{VI}$, зокрема монокристали CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей і використовуються для виготовлення ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки та матриці, детекторів γ -випромінювання, сонячних елементів. Однак при практичному використанні, існують значні проблеми, пов'язані з нестабільністю, складністю технології вирощування, недосконалістю обробки та складними умовами роботи робочих елементів з цих матеріалів в різних режимах. Формуванню полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні таких монокристалічних підкладок надається особливе значення, у зв'язку з чим, дослідження закономірностей розчинення вказаних напівпровідників є досить актуальним.

Метою дослідження є вивчення електрохімічних процесів, що відбуваються під час розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь (ЕГ).

Для потенціометричних досліджень використовували вирощені методом Бріджмена монокристали CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, з яких готували точкові електроди. Місце контакту і поверхню електроду, що бере участь в експерименті, ізолювали за допомогою беззольної самотвердіючої пластмаси PATTERN RESIN LS. Для приготування травильних розчинів використовували 10,9 % водний розчин $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.), 40 % HBr (ос.ч.) та ЕГ (х.ч.). Перед початком вимірювання електродних потенціалів розчинення поверхню електроду протравлювали поліруючим травником і промивали 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$ та дистильованою водою. Експериментальні дослідження проводили на установці, в якій електрод порівняння (насичений хлор-срібний електрод з потенціалом 0,2445 В) разом з досліджуванним електродом опускали у травильний розчин. Велику увагу звертали на те, щоб між ними була стала відстань. Електродні потенціали вимірювали та записували на персональний комп'ютер з інтервалом в 2 сек за допомогою іонометру И-160М при температурі $293 \pm 0,5$ К у статичному режимі.

Встановлено, що електродні потенціали процесу саморозчинення CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ перебувають у межах 0,3-0,65 В (рис. 1). Визначено, що збільшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ у травнику сприяє зростанню значень електродних потенціалів та формуванню полірованої поверхні напівпровідників. Це можна пояснити збільшенням концентрації окисника в травильних композиціях. Додавання ЕГ до складу розчинів призводить до зменшення потенціалів саморозчинення і швидкості травлення досліджуваних монокристалів. При зменшенні потенціалу нижче 0,54 В для CdTe та 0,42 В для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ поверхня напівпровідників починає вкриватись білою плівкою (неполіруючі розчини), що, ймовірно, пов'язано зі зменшенням окиснювальної здатності травильних розчинів. Помітно зменшення значення електродних потенціалів біля кута С концентраційного трикутника (травники з максимальним вмістом $K_2Cr_2O_7$), що також супроводжується утворенням на поверхні зразків сірого нальоту. Це може бути пов'язано з утворенням малорозчинних сполук хрому, які пасивують поверхню напівпровідника.

На основі отриманих значень електродних потенціалів можна зробити припущення про проходження процесів, що відбуваються при розчиненні досліджуваних напівпровідників. Так, авторами [1] виявлено, що активними компонентами травильних розчинів є як йони $Cr_2O_7^{2-}$, так і Br^- , і в залежності від їх об'ємного співвідношення може виділятися вільний бром (реакція 1), що розчиняється в надлишку HBr та утворює бромвиділяючі травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів Br_2 в HBr.



Наявність у складі бромідної кислоти створює умови для взаємодії монокристалів з H^+ . Оскільки в електрохімічному ряді активності металів Zn та Cd розміщені до водню, вони легко взаємодіють з HBr , яка перебуває у надлишку в більшості травильних розчинів.



Утворені броміди цинку та кадмію добре розчинні у воді [2]. Щодо хімічних властивостей телуру, то він найчастіше проявляє неметалічні властивості, тоді як металічні можна спостерігати лише коли Te утворює солі, взаємодіючи з сильними кислотами. Телур (IV) оксид майже нерозчинний у воді [3], проте вступає у хімічну взаємодію з бромідною кислотою та утворює солі телуру:



Крім бромідної кислоти активним компонентом досліджуваних травників є бром, який сприяє розриву слабких зв'язків на поверхні монокристалів та забезпечує рівномірне розчинення приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів. Тому враховуючи все це можна припустити, що у бромвиділяючих травниках, як зазначають автори [1], монокристали CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, ймовірно, розчиняються згідно реакцій:

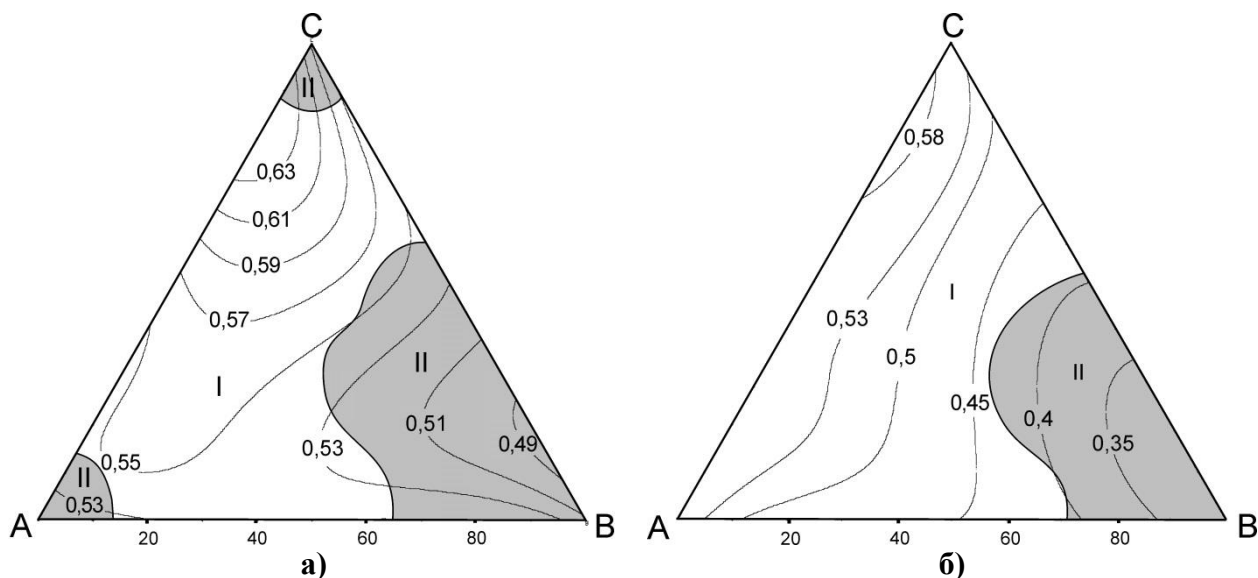
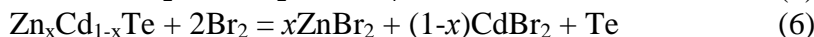
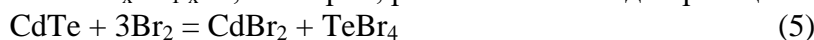


Рис. 1. Концентраційна залежність зміни електродних потенціалів (V) CdTe (а) та $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (б) при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{EG}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область І – поліруючі і ІІ – неполіруючі травники).

Для поліруючого травника складу (об. %): 35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 50 HBr + 15 EG та ряду інших розчинів з області І (поблизу сторони **СВ**) встановлено значення рН травильних композицій за допомогою іонometру И-160М із точністю $\pm 0,01$ ($T = 293 \text{ K}$). Значення рН у таких розчинах перебувають у межах від $-0,2$ до $0,1$, що свідчить про сильноокисле середовище досліджуваних травників.

Отримані результати досліджень електродних потенціалів саморозчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та виміряні значення рН травників порівняли з діаграмою Пурбе системи $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te} - \text{H}_2\text{O}$ [4]. З діаграми видно, що в сильноокислому середовищі при значенні $\phi = 0,3-0,65 \text{ В}$ утворюються йони Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} . Як зазначають автори роботи, рівномірне розчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ відбувається у сильноокислих розчинах ($\text{pH} < 0$). Щодо поліруючого травлення, то воно можливе у сумішах, окислювальний

потенціал яких не нижчий 0,5 В. Це підтверджує наші припущення про механізм розчинення досліджуваних напівпровідників та склад поліруючих травильних композицій.

Таким чином, в результаті проведених експериментальних досліджень побудовано залежності «склад розчину – електродний потенціал» для CdTe та $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ і встановлено, що чим більша концентрація окисника ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) у травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕГ}$, тим вищі значення електродних потенціалів, і, відповідно, кращі поліруючі властивості розчинів. Виявлено, що збільшення вмісту Zn у складі твердого розчину сприяє зменшенню потенціалів саморозчинення та покращенню якості полірованої поверхні напівпровідників. На основі отриманих значень електродних потенціалів зроблено припущення про проходження можливих реакцій під час розчинення кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі у бромвиділяючих травильних композиціях. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕГ}$ дозволило встановити залежність кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідників від складу травників та передбачити оптимальні умови для формування високоякісної полірованої поверхні цих монокристалів при хіміко-динамічному поліруванні.

1. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / М.В.Чайка, З.Ф. Томашик, В.М.Томашик, Г.П.Маланич, А.А. Корчовий // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 6. – С. 99-106.

2. CRC Handbook of chemistry and physics, 89th edition (Internet version 2009). – CRC Press, London: Taylor & Francis, 2009.

3. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. М.: Наука, 1971. – 251 с.

4. Дремлюженко С.Г. Зміна дефектності та складу поверхні CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в залежності від обробки / С.Г. Дремлюженко, З.І. Захарук, П.М. Фочук, А.Й. Савчук // Фізика і хімія твердого тілі. – 2007. – Т.8, №4. – С.748-752

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

IN VITRO ACTIVITY OF NOVEL 1,3-OXAZOLE DERIVATIVES AGAINST HUMAN CYTOMEGALOVIRUS

Kachaeva M.V., Pilyo S.G., Zhirnov V.V., Brovarets V.S.

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
kachaeva@bpci.kiev.ua

Human cytomegalovirus (HCMV) is a ubiquitous pathogen that affects individuals with immune-defence functions [1-3]. HCMV infects approximately 60-99% of people in the world. There is no widely available vaccine against human cytomegalovirus. Specificity against virus replication is a key issue in chemotherapy. Until recent years, there were rather few chemotherapies for HCMV infections. The five antiviral drugs approved by the Food and Drug Administration have shown adverse reactions and the antiviral drug resistance were reported [4, 5]. There is an increasing need for novel and improved antiviral agents.

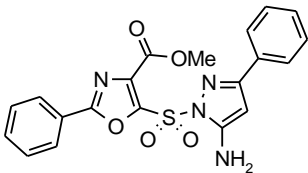
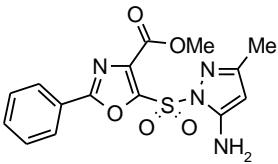
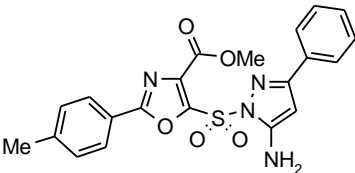
1,3-Oxazole derivatives are among the most useful heterocyclic compounds for medicinal application [6]. Some 1,3-oxazole derivatives showed strong influence against the HCV and HIV-1 at low concentrations ($EC_{50} < 2.0 \mu M$ and 14 nM, respectively) and had low cytotoxicity [7]. Novel 1,3-oxazole derivatives with different moieties such as piperazine, piperidine, sulfonamide and carbonitrile have been evaluated for their antiviral activities [8], and this compounds appeared to be promising for design of new antiviral drugs.

The present work is devoted to the study of anti-HCMV activity by novel 1,3-oxazole derivatives designed and synthesized in Kyiv, and evaluated with *in vitro* antiviral assays against HCMV. 1,3-Oxazole-5-sulfonyl amides **1-4** and **7-10** have been synthesized from sulfonyl chlorides [9] by refluxing with appropriate amine and triethylamine [10]. By the reaction of 2-acylamino-3,3-dichloroacrylonitrile [11] with appropriate amine using excess of triethylamine [11] 5-amino-1,3-oxazoles **5** and **6** have been prepared.

Antiviral activity and cytotoxicity were evaluated using CellTiter-Glo™ Assay (Promega Corporation, USA) by methods reported recently [12]. Concentrations of test compounds sufficient to reduce CPE by 50% (EC_{50}) were interpolated from the experimental data. Cytotoxicity was also determined with CellTiter-Glo and concentrations of the compounds that decreased cell viability by 50% (CC_{50}) were also calculated from the data and selective index (SI) values were calculated as the CC_{50}/EC_{50} as a measure of antiviral activity (Table 1).

Table 1

Antiviral activity and cytotoxicity of the 1,3-oxazole

№	Structure	Strain AD169			GDGr K17 (Resistant Isolate)		
		EC_{50}	CC_{50}	SI_{50}	EC_{50}	CC_{50}	SI_{50}
1		<0.05	17.0	>356	>1.20	4.5	<4
2		<0.05	87.2	>1818	>30	74.0	<2
3		<0.05	16.0	>334	<0.05	4.0	>83

4		>6.00	29.0	<5	–	–	–
5		<0.05	>150	>3125	>30	106.2	<4
6		<0.05	>150	>3125	<0.05	>150	>3125
7		<0.05	88	>1833	>30	53.7	<2
8		<0.05	16.4	>342	0.05	2.46	46
9		>6.00	20.7	<3	–	–	–
10		>6.00	12.6	<2	–	–	–
Ganciclovir		0.32	>150	>463	17	>150.00	>8
Cidofovir		–	–	–	0.10	>30.00	<4

All compounds exhibited antiviral activity against the normal HCMV strain AD169 and, with the exception of **4**, **9** and **10**, had EC_{50} values of $<0.05 \mu\text{M}$, and were considerably more active than Ganciclovir ($EC_{50} = 0.32 \mu\text{M}$) in this assay. The most selective compounds were **5** = **6** >> **7** \approx **2** >> Ganciclovir > **1** \approx **8** and **3**.

The HCMV resistant isolate (GDGr K17) was tested for sensitivity to the compounds with high antiviral activity against the normal HCMV strain AD169. The 1,3-oxazole derivatives **3** and **6** showed very high potency (EC_{50}

$< 0.05 \mu\text{M}$) towards the resistant isolate compared to Cidofovir ($EC_{50} = 0.10 \mu\text{M}$). Compound **8** showed moderate activity and was still 2 times more potent ($EC_{50} = 0.05 \mu\text{M}$) than Cidofovir. The most selective compounds were **6** >> **3** > **8** > Ganciclovir > **1** = **5** = Cidofovir > **2** = **7**.

All synthesized compounds belong to 2-aryl-1,3-oxazoles which are the potent inhibitors of histone demethylases *in vitro* [13]. HCMV establishes life-long latency in the infected individuals. Periodically the latently infected virus can provoke morbidity in immunocompromised individuals. Upon reactivation, viral lytic gene transcription is initiated by the expression of viral immediate early (IE) genes, and histone demethylases play important roles in the activation of viral IE gene expression. Pharmacological inhibition of the HDM leads to severely impaired viral IE gene expression and may block HCMV lytic infection and reactivation [14]. This may suggest hypothetical mechanism of anti-HCMV action of 1,3-oxazoles derivatives here. Additional research will be required to understand fully the activities of these compounds against HCMV.

1. Collins-McMillen D., Buehler J., Peppenelli M., Goodrum F. Molecular Determinants and the Regulation of Human Cytomegalovirus Latency and Reactivation // *Viruses*. – 2018. – 10, №8. – E444.

2. Li X., Huang Y., Xu Z., Zhang R., Liu X., Li Y., Mao P. Cytomegalovirus infection and outcome in immunocompetent patients in the intensive care unit: a systematic review and meta-analysis // *BMC Infect. Dis.* – 2018. – 18, №1. – P. 289–299.

3. Yong MK, Lewin SR, Manuel O Immune Monitoring for CMV in Transplantation // *Curr. Infect. Dis. Rep.* – 2018. – 20, №4. – P. 1–9.

4. Michel D., Mertens T. Antiviral intervention, resistance and perspectives. In: Reddehase M. (ed) *Cytomegaloviruses Molecular biology and immunology*. – Caister Academic Press, 2006. – 573–590 pp.

5. Chou S. Cytomegalovirus UL97 mutations in the era of ganciclovir and maribavir // *Rev. Med. Virol.* – 2008. – 18, №4. – P. 233–461.

6. Zhang H.Z., Zhao Z.L., Zhou C.H. Recent advance in oxazole-based medicinal chemistry // *Eur. J. Med. Chem.* – 2018. – 144. – P. 444–492.

7. Swellmeen L. 1,3-Oxazole derivatives: a review of biological activities as antipathogenic // *Der. Pharma. Chemica*. – 2016. – 8, №13. – P. 269–286.

8. Kachaeva M.V., Pilyo S.G., Kornienko A.M., Prokopenko V.M., Zhirnov V.V., Prichard M.N., Keith K.A., Yang G., Wang H.K., Banerjee N.S., Chow L.T., Broker T.R., Brovarets V.S. *In vitro* activity of novel 1,3-oxazole derivatives against human papillomavirus // *Ibnosina J. Med. Biomed. Sci.* – 2017. – 9, №4. – P. 111–118.

9. Kornienko A., Pil’O S., Prokopenko V., Brovarets V. Synthesis of 2-aryl-4-cyano-1,3-oxazole-5-sulfonylchlorides and *N*-substituted sulfonamides // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – 82, №11. – P. 1855–1858.

10. Kachaeva M., Pilyo S., Popilnichenko S., Kornienko A., Rusanov E., Prokopenko V., Zybrev V., Brovarets V.S. Synthesis of fused heterocycles from 2-aryl-5-(chlorosulfonyl)-1,3-oxazole-4-carboxylates and α -aminoazoles involving the Smiles rearrangement // *Curr. Chem. Let.* – 2018. – 7, №4. – P. 101–110.

11. Drach B.S., Sviridov E.P., Lavrenyk T.Y. Reaction of α -acylamino- β,β -dichloroacrylonitriles with primary amines // *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. – 1974. – 10. – P. 1278–1280.

12. Hartline C.B., Keith K.A., Eagar J., Harden E.A., Bowlin T.L., Prichard M.N. A standardized approach to the evaluation of antivirals against DNA viruses: Orthopox-, adeno-, and herpesviruses // *Antiviral Res.* – 2018. – 159. – P. 104–112.

13. Dulla B., Kirla K.T., Rathore V., Deora G.S., Kavela S., Maddika S., Chatti K., Reiser O., Iqbal J., Pal M. Synthesis and evaluation of 3-amino/guanidine substituted phenyl oxazoles as a novel class of LSD1 inhibitors with anti-proliferative properties // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – 11. – P. 3103–3107.

14. Gan X., Wang H., Yu Y., Yi W., Zhu S., Li E., Liang Y. Epigenetically repressing human cytomegalovirus lytic infection and reactivation from latency in THP-1 model by targeting H3K9 and H3K27 histone demethylases // *PLoS ONE*. – 2017. – 12, №4. – e0175390.

ХЛОРОАЦЕТАМІДОТІАЗОЛИ В СИНТЕЗІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

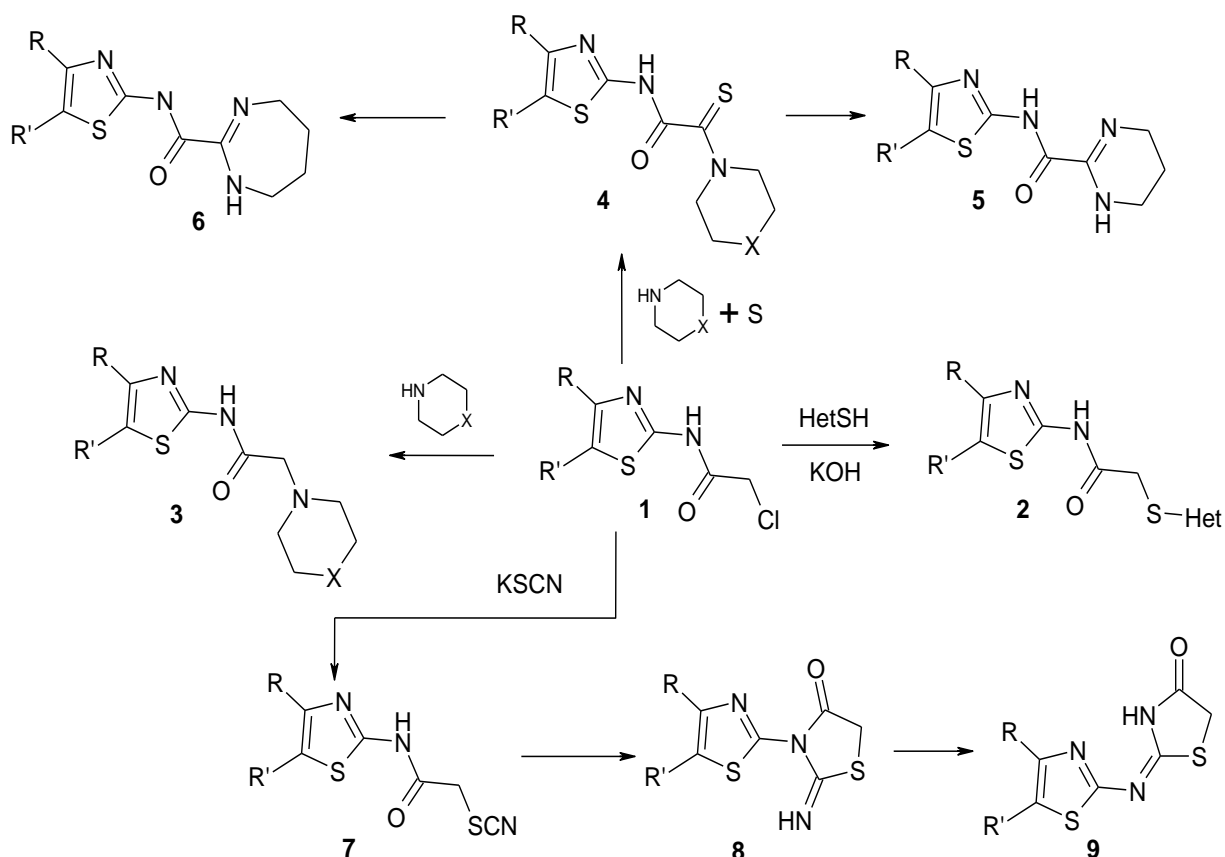
Бражко К.В.¹ Горішній В.Я¹, Матійчук В.С.²

¹Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,

²Львівський національний університет імені Івана Франка,

vgor58@ukr.net

Досліджено хлороацетамідотіазоли **1** в синтезі полігетероциклічних сполук. Зокрема здійснено нуклеофільне заміщення хлору гетероциклічними меркаптанами – 2-меркаптопіримідином, 1-арил-5-меркаптотетразолом, 2-меркаптобензімідазолом та 2-меркаптобензтіазолом. В результаті отримано комбінаторну бібліотеку *N*-тіазол-2-ілсульфанілацетамідів **2**. При взаємодії **1** з гетероциклічними вторинними амінами отримано відповідні амід амінооцтової кислоти **3**. Якщо цю взаємодію проводити безпосередньо в середовищі аміну в присутності сірки, має місце окиснення метиленової групи з утворенням монотіоксоцетамідів **4**. Ці сполуки нами вперше вивчено в реакції з 1,3-діамінопропаном та 1,4-діамінобутаном. В результаті було отримано неописані раніше амід 1,4,5,6-тетрагідропіримідин-2- **5** та 4,5,6,7-тетрагідро-1*H*-1,3-діазепін-2-карбонових кислот **6** відповідно. Якщо в реакції з **1** використати тіоціанат калію, то відбувається на першій стадії утворення амиду тіоціанатооцтової кислоти **7** з наступною спонтанною циклізацією та перегрупуванням Дімрота з утворенням похідних 4-тіазолідону **9**.



Досліджено біологічну активність синтезованих речовин. Знайдено сполуки, що володіють протимікробною, протипухлинною та протизапальною активністю, яка співмірна або вища за еталонні лікарські препарати.

МОДЕЛЮВАННЯ ДЕКОНТАМІНАЦІЙНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕРЕКИСУ ВОДНЮ

Василенко В. Ю., Бессарабов В. І.

Лабораторія молекулярної фармакології, хемогеноміки та біогерантології
Київський національний університет технологій та дизайну, v.vasylenko@kyivpharma.ua

Світова спільнота, починаючи з кінця 90-х років, приділяє значну увагу виведенню з обігу пестицидів, що визнані Food and Agriculture Organization (FAO) застарілими. Таким чином, на території Європейського союзу (ЄС) майже повністю припинено використання хлорорганічних пестицидів, але залишається проблемою широке використання фосфорорганічних сполук (ФОС). На території України широко використовуються засоби захисту рослин на основі диметоату, гліфосату, хлорпірифосу, піриміфос-метилу (актелік) та інших [1].

Найуживанішим препаратом гербіцидної дії залишається N-фосфометилгліцин (гліфосат). До недавнього часу, цей пестицид вважався одним із найбезпечніших активних інгредієнтів агрохімічної промисловості, але дослідження останніх 10 років підтверджують факт його безпосереднього впливу на розвиток ембріону та плоду (розлади аутичного спектру), а також безпосередньо пов'язують хронічне отруєння гліфосатом із підвищеним ризиком захворюваності на лімфогемопоезичні онкологічні захворювання [2].

В зв'язку з чим постає проблема з подальшою можливістю використання препаратів на основі N-фосфонометилгліцину [3, 4]. Найпростішим рішенням проблеми шкідливого ФОС є поява ефективних методів деконтамінації залишків таких сполук.

Збільшити швидкість розкладання ФОС можна шляхом застосування α -нуклеофілів [5, 6], типовим представником яких є пероксид-аніон (HO_2^-) та пероксоаніони [7]. Крім високої реакційної здатності пероксид водню H_2O_2 , забезпечує універсальну дію за нуклеофільним та окислювальним механізмами, а також задовольняє всі вимоги охорони навколишнього середовища [1, 8].

У ході наукового дослідження, базуючись на літературних даних було послідовно виготовлено суміші для дезактивації залишкових кількостей N-фосфонометилгліцину.

Шість варіантів суміші було виготовлено за літературними даних, а їх склад корегувався у ході проведення дослідження.

Під час проведення експерименту до контамінованого розчину із залишковими кількостями N-фосфонометилгліцину додавали розраховану кількість розчину для дезактивації та доводили концентрацію гідроксильних іонів до необхідного значення потенціометрично.

Хроматографічним аналізом визначали початкову кількість N-фосфонометилгліцину у розчині та через відповідні проміжки часу проводили повторні інжекції отриманих розчинів, для отримання інформації по вмісту контамінуючого агента.

Отримані дані свідчать про відсутність дезактиваційного ефекту при високих значеннях рН без участі активуючих агентів.

Всупереч теоретичним даним, відсутні докази протікання гідролітичного розщеплення N-фосфонометилгліцину у системі і підтверджує існування лише гідролітично-перекисного механізму розщеплення.

Система $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{В}(\text{ОН})_3$ створює сприятливі умови для нуклеофільної атаки на ФОС за рахунок створення міцели та активації механізму утворення пероксид-іонів. У вказаній системі константа швидкості реакції другого порядку у 2 рази вища ніж у неактивованій системі.

З відомих даних [1] максимум швидкості деструкції ФОС (на прикладі метилпаратіону) спостерігається за концентрації $[\text{ЦПХ}] = 0,01$ моль/л. Але отримані дані говорять про поступове зростання швидкості реакції розкладання N-фосфонометилгліцину при збільшенні концентрації ЦПХ у системі.

З огляду на технологічні аспекти використання засобів зі значним вмістом ПАР не є економічно та практично обґрунтованим. З цієї причини оптимальним рівнем концентрації ЦПХ з точки зору «вміст-ефективність» є концентрація в 0,025 моль/л.

Отримана за трьома останніми серіями система: $[\text{OH}^-] = 0,3$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2$ моль/л та $[\text{ЦПХ}] = 0,25$ моль/л, виявляє значну ефективність щодо деконтамінації N-фосфонометилгліцину. Все ж залишається необхідність введення в систему активуючих агентів для збільшення швидкості реакції.

Варто відмітити, що швидкість реакції у такій системі становить лише 65% швидкості реакції у системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}$, що наближає її ефективність до системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2$.

Результатами дослідження встановлено оптимальну систему для деконтамінації ФОС: перекис водню (H_2O_2) у концентрації 0,2 моль/л; цитилпіридинію хлорид концентрацією 0,25 моль/л та 0,15 моль/л борної кислоти ($\text{B}(\text{OH})_3$). Також важливою умовою є рН системи, який повинен знаходитись у проміжку від 10,5 до 11,5, тобто за концентрації гідроксильних-іонів (OH^-) 0,3-3 ммоль/л.

У рамках дослідження в умовах виробництва проведено випробування створеного миючого засобу. Проведені тестування в реальних умовах підтверджують здатність розробленої системи у межах доби дезактивувати промивні води з токсичним для водної флори та фауни, а також людини, вмістом N-фосфонометилгліцину до рівня нижче межі визначення методом високоефективної рідинної хроматографії.

1. Bessarabov, V. Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment [Text] / V. Bessarabov, L. Vakhitova, G. Kuzmina, G. Zagoriy, O. Baula // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 1, Issue 6 (85). – P. 42–49. doi: 10.15587/1729-4061.2017.92034.

2. Environ J, Sci Health B. Systematic review and meta-analysis of glyphosate exposure and risk of lymphohematopoietic cancers 2016 Jun 2; 51(6): 402–434. doi:10.1080/03601234.2016.1142748 (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4866614/>).

3. COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) , Brussels, C(2017) 8419 (https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_glyphosate).

4. ANNEXES to the COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) renewing the approval of the active substance glyphosate in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council concerning the placing of plant protection products on the market, and amending the Annex to Implementing Regulation (EU) No 540/2011 Brussels, C(2017) 8419 (https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_glyphosate).

5. Singh, B. Decontamination of Chemical Warfare Agents/ B. Singh, G. K. Prasad, K. S. Pandey, R. K. Danikhel, R. Vijayaraghavan // Defence Science Journal. – 2010. – Vol. 60, Issue 4. – P. 428–441.

6. Blinov, V. Two-Stage Decontamination of Organophosphorus Compounds on Sensitive Equipment Materials/ V. Blinov, K. Volchek, W. Kuang, C. E. Brown, A. Bhalerao // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52, Issue 4. – P. 1405–1413. doi: 10.1021/ie302012y

7. Mandal, D. Nucleophilic Degradation of Fenitrothion Insecticide and Performance of Nucleophiles: A Computational Study/ D. Mandal, B. Mondal, A. K. Das // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116, Issue 10. – P. 2536–2546. doi: 10.1021/jp2100057

8. Вахитова, Л. Н. Кинетическая модель реакций гидролиза и пергидролиза параоксона в микроэмульсии/ Л. Н. Вахитова, К. В. Матвиенко, Н. А. Таран, В. В. Рыбак, Я. Ф. Бурдина // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 2. – С. 121–127.

КІНЕТИЧНИЙ МЕХАНІЗМ ІНГІБУВАННЯ Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ МІОЦИТІВ МАТКИ КАЛІКС[4]АРЕНОМ С-956

Веклич Т.О., Шкрабак О.А., Гольден О.В.

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, veklich@biochem.kiev.ua

Зміни концентрації внутрішньоклітинного Ca^{2+} призводять до скорочення гладеньком'язових клітин (ГМК), формування нервових імпульсів, лежать в основі багатьох сигнальних шляхів, апоптозу та некрозу. Головна роль у контролі концентрації іонів Ca^{2+} у цитоплазмі належить кальцієвим транспортерам, до яких, окрім Ca^{2+} -помпи саркоплазматичного ретикулума, уніпортеру мітохондрій та Na^{+} , Ca^{2+} -обмінника плазматичної мембрани (ПМ), належить і кальцієва помпа (Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза (КФ 3.6.1.38)) ПМ [1, 2].

З огляду на важливу регуляторну роль Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ в ГМК матки, селективні інгібітори даного ензиму можуть знайти застосування як у сфері фундаментальних досліджень для подальшого вивчення особливостей функціонування помпи, так і у сфері прикладних досліджень для розробки фармакологічних препаратів. Сьогодні відомий лише один клас селективних інгібіторів Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ – пептиди калоксини, – дія яких, однак, має важливий недолік: підвищення їх спорідненості до ензиму призводить до втрати селективності [3]. З цієї точки зору цікавими є каліксарени, оскільки в попередніх дослідках було знайдено, що калікс[4]арен С-956 інгібує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза ПМ клітин міометрія ($I_{0,5} = 20,2 \pm 0,5$ мкМ) селективно відносно інших АТР-гідролаз ПМ [4].

Циклічні олігомери фенолів – каліксарени, можуть бути ефективними інгібіторами та активаторами ензиматичних, рецепторних та транспортних мембранозв'язаних білків. Серед переваг каліксаренів можна відзначити їх синтетичну доступність, низьку токсичність та можливість модифікації їхньої структури різноманітними функціональними групами [5].

З метою кінетичної інтерпретації впливу калікс[4]арену С-956 на ензиматичну активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази плазматичної мембрани міометрія ми дослідили його дію на концентраційні залежності зазначеної активності від іонів Ca , Mg та АТР.

Калікс[4]арен С-956 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил-(феніл-сульфоніліміно)метиламіно-25,27-діоктилокси-26,28-дипропоксикалікс[4]арен) (рис. 1) був синтезований та охарактеризований із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України (зав. відділом – академік НАН України В.І. Кальченко).

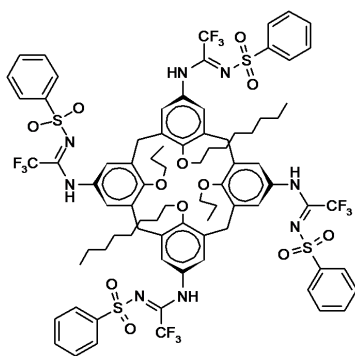


Рис. 1. Структурна формула калікс[4]арену С-956.

Ензиматичні дослідження були проведені у відділі біохімії м'язів Інституту біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України (зав. відділом – академік НАН України С.О. Костерін).

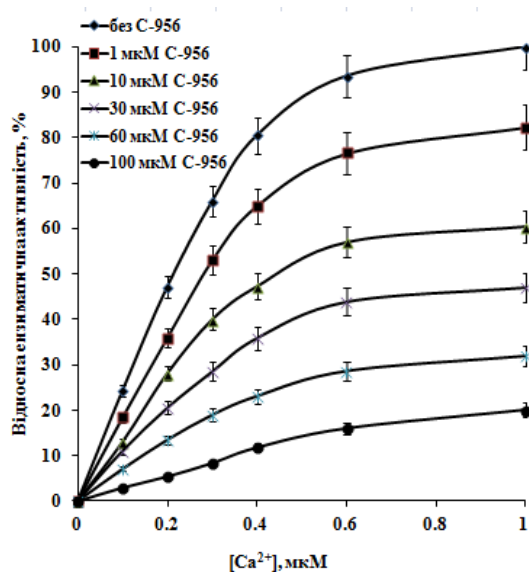
Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [6]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [7]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТР, 3 MgCl_2 , 25 NaCl , 125 KCl , 1 ЕГТА, 20 Hepes-tris-буфер (pH 7,4), 1 NaN_3 , 1 уабаїн, 0,1 мкМ

тапсигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl_2 . Кількість продукту реакції P_i визначали за методом W. Rathbun et V. Betlach [8]. Встановлено, що для сарколеми міометрія свині питома ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази ПМ складає $3,4 \pm 0,3$ мкмоль P_i /мг протеїну за 1 год відповідно ($M \pm m$; $n = 7$).

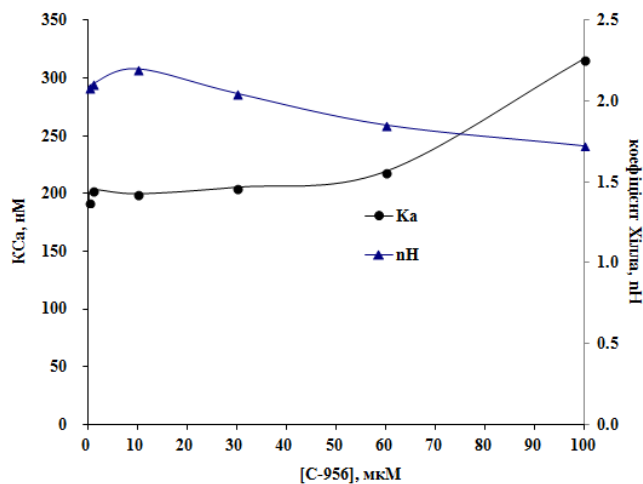
При вивченні концентраційних залежностей дії калікс[4]арену на ензиматичну активність, значення коефіцієнтів інгібування $I_{0,5}$ та коефіцієнтів Хілла n_H розраховували із використанням лінеаризованих графіків Хілла відповідно до рівняння $\lg[(A_{\max}-A)/A] = -n_H \lg I_{0,5} + n_H \lg [C-956]$, де A_{\max} та A – питомі ензиматичні активності у відсутності (“нульова точка”) та у присутності в середовищі інкубації калікс[4]арену в концентрації $[C-956]$.

Ми вивчали залежність питомої активності Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази від концентрації Ca^{2+} в інкубаційному середовищі при різних концентраціях калікс[4]арену С-956 (відповідно 1, 10, 30, 60 та 100 мкМ). В даному випадку ми розраховували концентрацію іонів Са, враховуючи концентрацію ЕГТА та його спорідненість до Ca^{2+} .

Ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази ПМ міометрія зростає по мірі збільшення концентрації іонів Са від 100 до 1000 нМ, однак монотонно зменшується при збільшенні концентрації інгібітора (рис. 2а). Ми розраховували кінетичні параметри активації іонами Са та вплив на них калікс[4]арену С-956 (рис. 2б). Величина V_{\max} наочно зменшувалася, при збільшенні концентрації калікс[4]арену С-956 (дані не наведені). Значення коефіцієнту активації Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази K_{Ca} за відсутності калікс[4]арену С-956 становило $192,92 \pm 1$ нМ, величина коефіцієнта Хілла n_H – $2,09 \pm 0,2$ (рис. 2б) ($M \pm m$; $n=5$). Внесення в середовище інкубації калікс[4]арену С-956 збільшувало константу активації іонами Са до 317 ± 21 нМ (в присутності 100 мкМ С-956). При цьому величина коефіцієнта Хілла знижувалася до $1,73 \pm 0,2$ ($M \pm m$; $n=5$).



а



б

Рис. 2. Вплив збільшення концентрації калікс[4]арену С-956 на залежність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазної активності від концентрації іонів Са (а) та на кінетичні параметри реакції гідролізу АТР по Ca^{2+} (константу активації K_{Ca} і коефіцієнт Хілла $n_{H,\text{Ca}}$) (б), що каталізується Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазою ПМ клітин міометрія ($M \pm m$, $n = 5$).

За 100 % прийнято значення питомої ензиматичної активності у відсутності калікс[4]арену С-956 у середовищі інкубації.

Отже, в діапазоні його концентрації до 50 мкМ калікс[4]арен С-956 практично не впливає на спорідненість Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТрази до іонів Са, та на кооперативний ефект активації ензиму вказаними іонами.

Перевірявши спорідненість зазначеного ензиму до АТР та іонів Mg в залежності від концентрації калікс[4]арену C-956, а також його вплив на кооперативний ефект та на максимальну швидкість гідролізу АТР, ми встановили, що у цих випадках спостерігалось суттєве зменшення максимальної швидкості гідролізу АТР, що у поєднанні з відсутнім впливом на константи спорідненості свідчить про неконкурентний механізм інгібування калікс[4]ареном C-956 Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазної активності.

Таким чином, дані цієї роботи можуть слугувати підґрунтям для наступної розробки, на основі калікс[4]арену C-956, ефективного інгібітора Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, що, в свою чергу, матиме важливе значення для подальшого з'ясування мембранних механізмів Ca^{2+} -обміну у ГМ, зокрема, під час вивчення ролі ПМ в забезпеченні електромеханічного спряження в них. Результати, що були одержані, можуть бути корисними для подальших досліджень, спрямованих на використання каліксаренів як потенційних фармакологічних сполук, здатних модулювати скоротливу функцію матки при деяких патологіях скоротливої активності ГМ.

Автори вдячні академіку НАНУ проф. С.О. Костеріну за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Костерін С.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Данилович Ю.В., Векліч Т.О., Мазур Ю.Ю. Біохімічні властивості та регуляція Ca^{2+} -транспортувальних систем мембранних структур гладеньком'язових клітин // Монографія. – Київ: – Наукова Думка, 2016. – 210 с.

2. Shmigol A., Eisner D.A., Wray S. Carboxyeosin decreases the rate of decay of the $[\text{Ca}^{2+}]_i$ transient in uterine smooth muscle cells isolated from pregnant rats // Pflugers Arch. – 1998. – 437. – P. 158-160.

3. Pande J., Szewczyk M., Grover A.K. Allosteric inhibitors of plasma membrane Ca^{2+} pumps: Invention and applications of caloxins // World J. Biol Chem. – 2011. – 26. – P. 39–47.

4. Veklich T.O., Shkrabak A.A., Slinchenko N.N., Mazur I.I., Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I., Kosterin S.O. Calix[4]arene C-90 selectively inhibits Ca^{2+} , Mg^{2+} -ATPase of myometrium cell plasma membrane // Biochemistry (M). - 2014. - 79, N 5. - P. 417-424.

5. Родік Р.В. Застосування каліксаренів для трансфекції ДНК у клітини // Український біохімічний журнал. – 2012. – 84, № 5. – С. 5-15.

6. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепя Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миометрия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.

7. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N 1. – P. 248-282.

8. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cysteine and adenosine triphosphate // Anal. Biochem. – 1969. – 28, N 1-3.

7-(1,4-ДІАЗЕПАН)-ЗАМІЩЕНІ [1,3]ОКСАЗОЛО[4,5-d]ПРИМІДИНИ: СИНТЕЗ ТА IN VITRO СКРИНІНГ ПРОТИРАКОВОЇ АКТИВНОСТІ

Велігіна Є. С., Качаєва М. В., Пільо С. Г., Мітюхін О. П., Гуренко А. О., Броварець В. С.
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря brovarets@bpci.kiev.ua

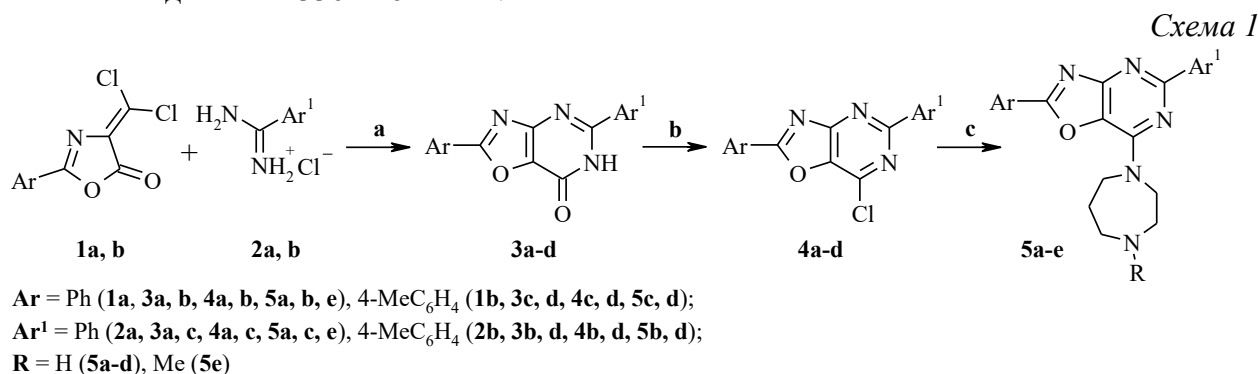
Рак є другою по розповсюдженості причиною смерті після серцево-судинних захворювань у всьому світі [1]. Етіологія більшості ракових захворювань досі залишається невідомою і існує потреба у більш ефективних і менш токсичних хіміотерапевтичних засобах.

Похідні 1,4-діазепіну і 1,4-діазепану є семичленними гетероциклічними системами, які містять азот, володіють широким спектром терапевтичного застосування та

використовуються для синтезу різних лікарських засобів, включаючи протипухлинні препарати [2, 3].

Синтез нових 7-(1,4-діазепан)-заміщених [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів **5a-e**, зображених на *схемі 1*, здійснювали шляхом, описаним раніше [4]. Сполуки **5a-e** отримані із доступних 2-арил-4-дихлорометилен-1,3-оксазол-5-(4*H*)-онів **1a, b** [5]. Обробка сполук **1a, b** гідрохлоридами ариламінів **2a, b** в присутності триетиламіну та наступне нагрівання з піридином давали продукти циклоконденсації — [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідини **3a-d**.

Реакція оксазолопіримідинів **3a-d** з трихлороксидом фосфору у присутності *N,N*-диметиланіліну приводила до 2,5-діарил-7-хлоро[1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів **4a-d**. Хлоропохідні **4a-d** були перетворені у відповідні 7-(1,4-діазепан)-заміщені [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідини **5a-e** шляхом реакції з 1,4-діазепаном або 1-метил-1,4-діазепаном. Структури синтезованих сполук були підтверджені ІЧ, ^1H і ^{13}C ЯМР, а також LC-MS спектрами. ІЧ-спектри сполук **5a-d** показали наявність NH і арильних смуг поглинання в діапазоні 3362-2622 cm^{-1} .



Реагенти та умови: (а) ТЕА, ТГФ, кімн. темп., 72 год.; піридин, кип'ятіння, 10 год.; (b) POCl₃, Me₂NPh, кип'ятіння, 3 год.; (c) 1,4-діазепан або 1-метил-1,4-діазепан, ТЕА, діоксан, кип'ятіння, 6 год.

Протиракова активність вивчалася в Національному інституті раку США на 60 лініях ракових клітин в концентрації 10 мкМ.

Аналізуючи показники інгібування росту під дією досліджуваних сполук на повну панель клітинних ліній, було виявлено, що 7-(1,4-діазепан)-заміщені [1,4]оксазоло[4,5-*d*]піримідини показали значне інгібування для більшості клітинних ліній, що використовувалися в одnodозовому аналізі, за винятком сполуки **5d**. Сполука **5d** продемонструвала незначне інгібування росту недрібноклітинного раку легень, раку ЦНС, меланоми та раку нирок. Більш того, ці сполуки виявили значну цитотоксичність по відношенню до всіх тестованих клітинних ліній субпанелі лейкемії, а сполука **5c** індукувала летальність більш ніж 60 % досліджуваних клітинних ліній.

Всі синтезовані сполуки задовольняли попередньо визначеним критеріям порогового інгібування NCI 60, і тому вони були відібрані для розширених п'ятидозових випробувань (100 мкМ, 10 мкМ, 1 мкМ, 0,1 мкМ та 0,01 мкМ)

П'ятидозові випробування привели до наступних результатів:

- сполука **5a** показала значення GI₅₀ в межах від 0,3 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 2,3 мкМ (клітини лінії меланоми SK-MEL-2), TGI — від 1,1 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 5,2 мкМ (клітини раку яєчників лінії NCI/ADR-RES), а LC₅₀ — від 5.1 мкМ (клітини лінії CHC Cancer SNB) до 52.9 мкМ (клітини лейкемії лінії K-562).

- для сполуки **5b** значення GI₅₀ знаходилися в діапазоні від 0,2 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 2,1 мкМ (клітини раку яєчників ліній OVCAR-8 і NCI/ADR RES), TGI — від 0,8 мкМ (клітини лінії лейкемії SR) до 4,4 мкМ (клітини раку яєчників ліній OVCAR-8), і LC₅₀ — від 4,3 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 9,2 мкМ (клітини лінії раку молочної залози HS 578T).

- сполука **5c** мала значення GI_{50} в межах від 0,2 мкМ (клітини лейкемії ліній HL-60(TB) і SR) до 2,2 мкМ (клітини раку яєчників лінії NCI/ADR-RES), TGI — від 0,6 мкМ (клітини лінії лейкемії SR) до 4,7 мкМ (клітини раку яєчників лінії NCI/ADR-RES) і LC_{50} — від 3,9 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 12,1 мкМ (клітини раку яєчників лінії NCI/ADR-RES), за винятком клітинної лінії CEM CCRF (> 100 мкМ)).

- для сполуки **5d** значення GI_{50} знаходилися в діапазоні від 0,2 мкМ (клітини лейкемії лінії SR) до 32,3 мкМ (клітини раку товстої кишки лінії HCC-2998), TGI — від 0,4 мкМ (клітини лейкемії лінії HL-60(TB)) до 88,2 мкМ (рак легенів NCI клітинна лінія H23) і LC_{50} — від 0,8 мкМ (клітини лейкемії лінії HL-60(TB)) до 96,9 мкМ (клітини меланоми лінії SK-MEL-2). Показник LC_{50} цієї сполуки для ракових клітинних ліній HCC-2998 (товстої кишки), EKVX і NCI-H23 (легень) перевищував 100 мкМ. Показник TGI для клітин ліній EKVX (легень) і HCC-2998 (товстої кишки) також перевищував 100 мкМ.

- сполука **5e** мала значення GI_{50} в межах від 0,4 мкМ (клітини лейкемії лінії HL-60(TB)) до 3,2 мкМ (клітини меланоми лінії SK-MEL-2). Рівень TGI змінювався з 1,8 мкМ (клітини лейкемії лінії HL-60 (TB)) до 14,0 мкМ (лінія клітин CHC Cancer SNB-19). Величина LC_{50} змінювалася від 5,4 мкМ (клітини раку ЦНС лінії SNB-75 і клітини раку легенів лінії HOP-92) до 63,9 мкМ (лінія клітин SNB Cancer SNB-19).

Порядок зменшення протипухлинної активності досліджуваних сполук (GI_{50} , TGI і LC_{50}) становить: **5b** \approx **5c** $>$ **5a** \approx **5e** $>$ **5d**. Сполуки **5b** і **5c** проявляли найвищу активність по відношенню до всіх ракових клітин, але з найбільшою селективністю до лейкемії. Однак варто зауважити, що дослідження культури клітин *in vitro* не відображають повну картину клінічного злоякісного захворювання, так як чинники, відмінні від хіміочутливості пухлинних клітин *in vitro*, істотно впливають на ефективність хіміотерапії *in vivo* (наприклад, мікрооточення пухлини [6], наявність бактерій в організмі [7] і т. д.). Такі фактори не враховані методом скринінгу клітинних ліній *in vitro*. Вважається, що цей аналіз був розроблений тільки для відбору сполук для вторинного, більш комплексного, *in vivo* тестування.

Таким чином, нами була синтезована серія нових 7-(1,4-діазепан)-заміщених [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів, які виявили високу протиракову активність. Всі тестовані сполуки продемонстрували активність проти ракових клітин при мікромольних концентраціях. Сполуки **5b**, **c**, які мають найвищу активність серед них, можуть бути використані в подальших дослідженнях в розробці протипухлинних препаратів.

1. Citations NCD mortality and morbidity, 2015. Available from http://www.who.int/gho/ncd/mortality_morbidity/en/.

2. Meanwell N. A., Walke M. A. 1,4-Diazepines. — Wallingford, CT, USA: Elsevier Ltd, 2008. — 52 p.

3. Xiong X.Q., Liang F., Yang L., Zhou X., Zheng C.Y., Cao X.P. Synthesis and Biological Studies of N-Alkylated Cyclic Diamines // Chem. Biodivers. — 2007. — 4, №1. — P. 43–51.

4. Sviripa V. M., Gakh A. A., Brovarets V. S., Gutov A.V., Drach B. S. Original Approach to New Derivatives of [1,3]Oxazolo[4,5-*d*]pyrimidine // Synthesis — 2006. — 20. — P. 3462–3466.

5. Драч Б. С., Миськевич Г. Н. Взаимодействие азлактона α -бензамидо- β,β -дихлоракриловой кислоты с аминами и спиртами // ЖОрХ. — 1974. — №10. — С. 2315–2319.

6. Senthebane D. A., Rowe A., Thomford N. E., Shipanga H., Munro D., Mazeedi M. A. M. A., Almazyadi H. A. M., Kallmeyer K., Dandara C., Pepper M. S., Parker M.I., Dzobo K. The Role of Tumor Microenvironment in Chemoresistance: To Survive, Keep Your Enemies Closer // Int. J. Mol. Sci. — 2017. — 18, №7. — P. 1586–1587.

Lehouritis P., Cummins J., Stanton M., Murphy C. T., McCarthy F.O., Reid G., Urbaniak C., Byrne W. L., Tangney M. Local bacteria affect the efficacy of chemotherapeutic drugs // Sci Rep. — 2015. — 29. — Article number: 14554.

ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТРИЦЬ МОДИФІКОВАНИХ АНТИМІКРОБНИМИ ПРЕПАРАТАМИ

Гайдай А.Р.¹, Вакулюк П.В.¹, Фуртат І.М.¹, Мурланова Т.В.¹, Біляєва О.М.², Голуб О.А.¹

¹Національний університет «Києво-Могилянська академія», alina.gaidai@ukma.edu.ua

²Національна медична академія післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика

Створення біонанокompatитів із запрограмованими властивостями на основі нанокремнеземів із подальшим введенням біологічно-активних сполук відкриває широкі можливості їхнього застосування у різних галузях біології та медицини. Перспективність їхнього застосування насамперед зумовлена тим, що вискодисперсні кремнеземи характеризуються широким адсорбційним спектром стосовно білків і клітин мікроорганізмів незалежно від таксономічної приналежності останніх. Окрім того, препарати кремнезему є інертними неорганічними матрицями, стійкими до хімічних і бактеріальних впливів. Завдяки наявності на поверхні силанольних груп також можлива їхня модифікація різними за хімічною будовою сполуками. Одним із поширених способів є адсорбційне модифікування поверхні кремнезему різними лікарськими препаратами, зокрема антибіотиками, оскільки воно дозволяє регулювати комплекс запрограмованих якостей майбутніх нанокompatитів. Разом із тим для практичного застосування, особливо у медичній галузі, обов'язковим є з'ясування механізму дії новостворених нанокompatитів, що, своєю чергою, уможливорює розробку нових ефективних стратегій подолання актуальних проблем сучасності, зокрема таких як нераціональна антимікробна терапія, ушкоджувальна дія біоплівки та забруднення довкілля. З огляду на вищевикладене метою роботи було одержання нанокompatитних матеріалів на основі кремнеземних матриць, модифікованих антимікробними сполуками, дослідження їхньої будови, кінетики десорбції адсорбатів, вивчення їхньої антимікробної активності та з'ясування можливості застосування як лікарських засобів для лікування ран різної етіології.

Нанокompatитні матеріали одержували методом імпрегнування орнідазолу на поверхні вискодисперсного діоксиду силіцію. У якості носія використовували пірогенний кремнезем (аеросил А-300 «Силлард П») виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу МНТК «Хімія поверхні» з площею поверхні 290 м²/г (за низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ). Концентрація силанольних груп, що є головними сорбційними центрами, становить приблизно 0,8 ммоль/г або 2,5 мкмоль/м². Як модифікатор застосовували орнідазол (1-(3-хлор-2-гідроксипропіл)-2-метил-5-нітроімідазол) (рис. 1) (Aarti Drugs Limited, Індія).

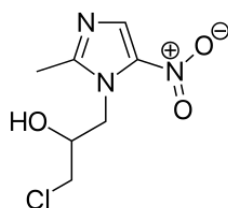


Рис. 1. Просторова будова молекули орнідазолу.

Вказаний препарат було обрано для імпрегнування з огляду на те, останній належить до третього покоління нітроімідазолів і активний щодо анаеробних бактерій та протозоа. Його висока ефективність визначається швидким бактерицидним ефектом, низькою пригнічувальною концентрацією щодо окремих груп бактерій, переважно анаеробних, низьким рівнем токсичності та тривалим антимікробним ефектом.

Модифікування проводили з водних розчинів орнідазолу таким чином, щоб кінцевий вміст активного компонента в сухому препараті складав від 1 до 12 %. Запатентована назва нанокompatиту, створеного за такою методикою – орнідасил. Застосований у роботі метод імпрегнування орнідазолу на поверхні вискодисперсного діоксиду силіцію є простим і одна з його особливостей полягає у слабкому закріпленні модифікатора на матриці, що дозволяє поступове вивільнення активного компоненту з поверхні носія у рану. Обрані для

імпрегнування концентрації орнідазолу вважали оптимальними на підставі того, що вміст активної речовини був цілком достатнім для виявлення антимікробної дії, а на поверхні нанокремнезему залишалося ще достатньо вільних від адсорбованих молекул активних центрів для адсорбції токсичних метаболітів, зокрема ранових деструктів поліпептидної природи.

У процесі одержання нанокомпозиту формування адсорбційних комплексів молекул активної речовини з поверхнею кремнеземної матриці відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між нітрогрупою орнідазолу та силанольними групами аеросилу (рис. 2). Окрім того, не виключено утворення слабких зв'язків між орнідазолом та поверхнею матриці за рахунок фізичної адсорбції за участі диполь-дипольних взаємодій та водневих зв'язків з іншими полярними групами орнідазолу.

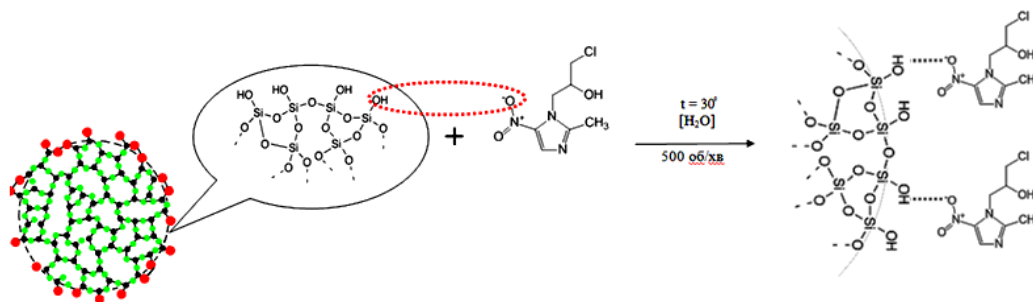


Рис. 2. Схема одержання нанокомпозиту з орнідазолом

Зважаючи на те, що основними збудниками хірургічної інфекції м'яких тканин вважаються *Staphylococcus aureus* (43,5 %), *Proteus mirabilis* (23,1 %), *Escherichia coli* (12,6 %), *Pseudomonas aeruginosa* (7,9 %), *Staphylococcus epidermidis* (4,3 %), *Enterobacter spp.* (3,8 %), *Streptococci spyogenes* (2,7 %) та *Acinetobacter baumannii* (2,1 %), антибактеріальну активність створеного нанокомпозиту визначали щодо грампозитивних (*Staphylococcus aureus* шт. ATCC 25923) і грамнегативних (штами *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 і *Escherichia coli* ATCC 25922) бактерій. Визначення антимікробної активності здійснювали із застосуванням стандартизованих за МакФарландом суспензій клітин добових культур згаданих вище бактерій. Після цього визначали кількість клітин, що вижили після впливу орнідасилу за різних часових проміжків, розраховуючи індекс виживаності. А також встановлювали ефективність впливу орнідасилу, зважаючи на те, що ефективними новостворені сполуки вважаються лише у тому випадку, якщо кількість клітин тест-культур зменшувалася більше, ніж на - 4,0 lg КУО/мл.

Дослідження антибактеріальної активності ефективності нанокомпозиту з кінцевою концентрацією орнідазолу орнідасил 1% засвідчило, що йому притаманна активність щодо клітин грампозитивних бактерій *Staphylococcus aureus*, позаяк за контакту упродовж 2 годин з вищезгаданим нанокомпозитом загинуло 99,0% клітин стафілококів. При цьому подовження дії нанокомпозиту до 24 годин не супроводжувалось підвищенням антибактеріального ефекту (рис. 3).

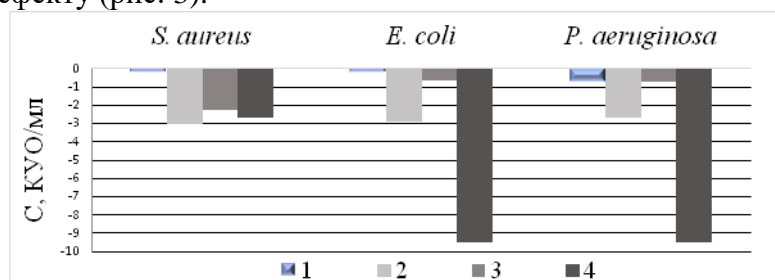


Рис. 3. Вплив орнідазолу у складі фармакопейного препарату Орнігілу та у складі орнідасилу на виживаність грампозитивних та грамнегативних бактерій: упродовж 2 годин: 1 – фармакопейний препарат Орнігіл; 3 – водна форма НК (орнідасилу); упродовж 24 годин: 2 – фармакопейний препарат Орнігіл; 4 – водна форма НК (орнідасилу).

Також було з'ясовано, що за короткотривалої дії орнідасил виявився менш ефективним щодо клітин грамнегативних бактерій. Зокрема, за контакту упродовж 2 годин загинуло < 90 % клітин штамів *Pseudomonas aeruginosa* і *Escherichia coli*. Натомість за подовження контакту до 24 годин спостерігали стовідсоткову загибель клітин обох досліджених штамів грамнегативних тест-культур бактерій. Підвищення ефективності нанокompозиту за умов подовження його контакту з тест-культурами може бути зумовлено пролонгуванням вивільнення активної речовини, що забезпечує більш ефективну дію нанокompозиту, порівняно з чистою речовиною. На підставі отриманих даних ми можемо стверджувати, що найвищий бактерицидний ефект щодо грамнегативних бактерій забезпечувався за умови застосування композиту довше, ніж 24 години. Окрім визначення антибактеріальної активності нанокompозитних матеріалів з орнідазолом, було досліджено їхню антиадгезивну активність після контакту клітин тест-культур упродовж 2 та 24 годин. Нами встановлено, що максимальна дієвість нанокompозиту з орнідазолом як інгібітору адгезії спостерігалася за контакту з клітинами тест-культур упродовж 24 годин та концентрації діючої речовини 4% у випадку штаму *Staphylococcus aureus* та концентрації 2% щодо *Escherichia coli*. У випадку штаму *Pseudomonas aeruginosa* пригнічення адгезії до еритроцитів груп крові ОО+, АО+ та ВО+ було максимальним за впливу нанокompозитів на бактеріальні клітини упродовж 24 годин, а у разі прикріплення до еритроцитів групи АВ+ контакт впродовж 2 годин був більш ефективним.

Окрім того, було досліджено лікувальну дію препарату «Орнідасилу» щодо ускладнених ран різної етіології та показано його ефективність, порівняно з традиційно застосовуваними препаратами. Так, за даними клінічних досліджень (рис. 4) купірування больового синдрому за умови застосування орнідасилу відбувається в 2,1 рази швидше, очищення рани – в 1,7 разів, поява грануляцій – в 2,5 разів, крайова епітелізація – в 2,4 разів, порівняно з традиційними методами лікування Гентаксаном та Левомеколем.

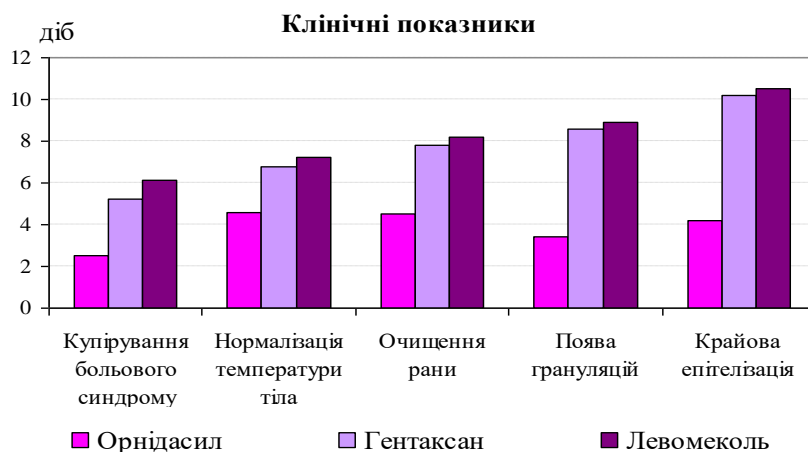


Рис. 4. Перебіг ранового процесу у групах клінічного дослідження

Отримані результати свідчать, що створені біосумісні нанокompозити на основі пірогенного діоксиду силіцію з іммобілізованим на його поверхні антибактеріальними агентами, у подальшому можуть бути використані для безпосереднього застосування з метою прискорення загоювання ускладнених ран та як носії для спрямованої доставки традиційних лікарських засобів, з метою профілактики інфекційних процесів, лікування опіків, гнійних ран, синдрому діабетичної стопи та інших ран складної етіології.

СИМЕТРИЧНІ ТА АСИМЕТРИЧНІ ІМІДАЗОЛІЄВІ ІОННІ РІДИНИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИБАКТЕРІАЛЬНІ АГЕНТИ ПРОТИ АНТИБІОТИКОРЕЗИСТЕНТНИХ ШТАМІВ *E. COLI*

Година Д.М.¹, Рогальський С.П.¹, Ковалішин В.В.¹, Благодатний В.М.², Метелиця Л.О.¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім.В.П.Кухаря НАН України,
dianahodyna@gmail.com

² Національна медична академія післядипломної освіти ім.П.Л.Шупика

Відомо, що кишкова паличка (*E.coli*) є основним мікробним патогеном харчового походження і однією з найбільш поширених причин важких захворювань людини в усьому світі [1, 2].

За даними багаторічних епідеміологічних досліджень саме бактерії *E. coli*, а особливо її антибіотико-резистентні клінічні штами, переважають за частотою виникнення кишкових і системних інфекцій людини, таких як бактеріємія, нозокоміальна пневмонія, холецистит, холангіт, перитоніт, остеомієліт, артрит, неонатальний менінгіт тощо [3, 4].

За останніми даними звіту ВООЗ і нової Глобальної системи антимікробних спостережень GLASS встановлено широке поширення резистентності до антибіотиків серед 500 000 осіб з підозрою на бактеріальні інфекції в 22 країнах. Найбільш часто зареєстрованими резистентними бактеріями виявилися *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* та *Streptococcus pneumoniae* [5, 6].

Тому у сучасних умовах надзвичайної актуальності набувають дослідження, спрямовані на пошук та конструювання нових антибактеріальних засобів, у тому числі ефективних проти антибіотико-резистентних клінічних штамів *E. coli* з урахуванням вимог екологічної та особистої безпеки для їх виробництва та використання.

Такими перспективними сполуками-кандидатами потенційних ефективних профілактичних, діагностичних, лікарських засобів та матеріалів для потреб медицини, мікробіології та біотехнологій наразі вважаються іонні рідини (ІР), які мають унікальну здатність до спрямованого «налаштування» фізичних, хімічних і біологічних властивостей, самостійної модифікації властивостей складових аніонів і катіонів і які користуються на сьогодні великим попитом та інтересом в галузі хімії, біології та фармацевтичної промисловості. Сучасний напрямок дослідження потенційної біологічної активності цього класу органічних сполук як потужних антибактеріальних засобів відбувається не тільки завдяки їх відомій структурній «гнучкості» та хімічній різноманітності структури, але й на тлі дуже обмеженого арсеналу існуючих сучасних засобів дезінфекції, збереження, стерилізації та контролю за станом навколишнього середовища як інтегрованого аспекту сучасного інфектоконтролю.

Аналіз антимікробної активності ІР дозволив встановити ряд загальних структурних особливостей катіона, аніона та довжини алкільного ланцюга, що обумовлюють рівень їх біологічних властивостей проти широкого спектру грампозитивних і грамнегативних бактерій та грибів [7, 8].

У наших попередніх роботах було представлено серію ІР, як перспективних сполук-кандидатів для розробки нових біоцидів, ефективних проти грампозитивних *S. aureus*, *B. subtilis*, грамнегативних *Ps. aeruginosa* бактерій [9] та умовно-патогенних грибів *Candida spp.* [10].

Метою даного дослідження є вивчення антибактеріальної активності симетричних та асиметричних імідазолієвих ІР (рис. 1) проти ряду антибіотико-резистентних клінічних штамів *E. coli*.

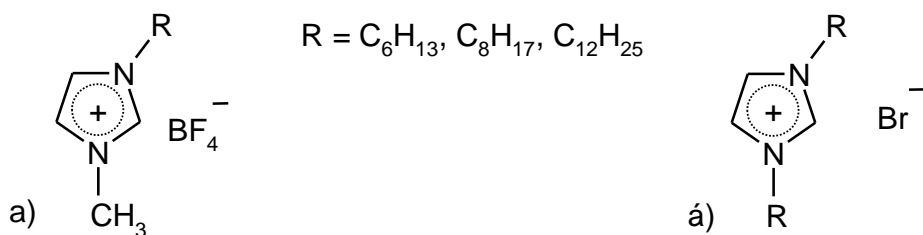


Рис. 1. Структури досліджених асиметричних (а) та симетричних (б) імідазолієвих ІР

Антибактеріальну активність імідазолієвих ІР визначали проти грамнегативних бактерій *E. coli* spp. - *E. coli* ATCC 25922, клінічний ізолят *E. coli* AMPR (ампіцилін-резистентний штам), клінічний ізолят *E. coli* OFLR (офлоксацин-резистентний штам), гемолітичний штам *E. coli* CRBR (карбеніцилін-резистентна культура) та гемолітичний штам *E. coli* CTZR (цефтазидим-резистентна культура) - в концентраціях 1,0 та 0,1 % диско-дифузійним методом [11] за діаметрами зон затримки росту досліджених культур (мм). Мікробне навантаження складало $1 \cdot 10^5$ колонієутворюючих одиниць в 1 мл. За активну приймали сполуку, що формує зони затримки росту 15 і більше мм.

У таблиці 1 представлені результати антибактеріальної активності ряду досліджених симетричних та асиметричних ІР на основі катіону імідазолію.

Табл. 1. Антибактеріальна активність досліджених ІР проти штамів культури *E. coli* за діаметрами зон затримки культурального росту (мм)

№	Сполука	Конц., %	Зони затримки росту досліджених штамів бактеріальної культури (мм)				
			<i>E. coli</i> ATCC	<i>E. coli</i> AMPR	<i>E. coli</i> OFLR	<i>E. coli</i> CRBR	<i>E. coli</i> CTZR
1	[C ₆ C ₁ IM]BF ₄	1,0	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
		0,1	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
2	[C ₈ C ₁ IM]BF ₄	1,0	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
		0,1	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
3	[C ₁₂ C ₁ IM]BF ₄	1,0	26	10	21	20	20
		0,1	10	н/а	11	10	10
4	[C ₆ C ₆ IM]Br	1,0	32	н/а	19	15	8
		0,1	20	н/а	12	10	н/а
5	[C ₈ C ₈ IM]Br	1,0	45	16	39	26	27
		0,1	24	10	21	16	17
6	[C ₁₂ C ₁₂ IM]Br	1,0	11	н/а	12	11	н/а
		0,1	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а

н/а – сполука неактивна

Отримані результати засвідчили, що антибактеріальна активність досліджених сполук носить дозозалежний характер.

Особливу увагу звертає на себе активність асиметричної імідазолієвої ІР **3** з алкільним ланцюгом C₁₂ та симетричних ІР **4** та **5** з алкільними ланцюгами C₆ та C₈ відповідно.

Бактеріостатичний ефект [C₈C₈IM]Br (**5**) у концентрації 1% зареєстровано як найбільш високий проти всіх досліджених бактеріальних штамів - і для антибіотикочутливого (ATCC 25922), і для антибіотикорезистентних клінічних ізолятів (AMPR, OFLR, CRBR, CTZR) із зонами затримки росту в діапазоні від 16 (зони затримки культурального росту найбільш антибіотикорезистентного штаму *E. coli* AMPR) до 45 мм (зони затримки найбільш чутливого штаму *E. coli* ATCC).

Бактеріостатична активність ІР [C₁₂C₁IM]BF₄ (**3**) та [C₆C₆IM]Br (**4**) виявилася дещо нижчою - у концентрації 1% сполука **4** не виявила бактеріостатичного ефекту проти антибіотикорезистентного штаму *E. coli* AMPR і гемолітичного антибіотикорезистентного штаму *E. coli* CTZR, а сполука **3** не проявила активності лише проти антибіотикорезистентного штаму *E. coli* AMPR.

ІР [C₆C₁IM]BF₄ (**1**), [C₈C₁IM]BF₄ (**2**) та [C₁₂C₁₂IM]Br (**6**) виявилися не активними проти всіх досліджених штамів *E. coli*, що свідчить про чітку асоційованість структурних особливостей їх або досить коротких (6 та 8 атомів вуглецю) або довгих (два C₁₂) алкільних ланцюгів.

Таким чином, встановлено, що ампіцилін-резистентний штам *E. coli* AMPR є практично або мало чутливим антибіотикорезистентним штамом *E. coli* до дії досліджених ІР і потребує особливої уваги для подальшого формування шляхів подолання його резистентності. Симетричні ІР **4**, **5** із алкільними ланцюгами C₆ та C₈ та асиметричну ІР **3** із алкільним ланцюгом C₁₂ можна розглядати як перспективні кандидати для розробки нових антибактеріальних агентів особливо проти антибіотикорезистентних штамів *E. coli*. Причому, сполука **5** є оригінальним об'єктом для подальших досліджень у якості прототипу потенційного антимікробного біорегулятора із специфічним механізмом антибактеріальної дії.

1. Allocati N., Masulli M., Alexeyev M.F., Ilio C.D. Escherichia coli in Europe: An Overview // Int. J. Environ. Res. Public Health. - 2013. – V. 10(12). - P. 6235-6254; <https://doi.org/10.3390/ijerph10126235>.

2. WHO. E. coli // 7 February 2018. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/e-coli> (Accessed February 2019).

3. Kaper J.B., Nataro J.P., Mobley H.L. Pathogenic Escherichia coli // Nature Rev Microbiol. - 2004. – V. 2. – P. 123-40.

4. Kim K.S. Current concepts on the pathogenesis of Escherichia coli meningitis: implications for therapy and prevention // Curr Opin Infect Dis. - 2012. – V. 25. – P. 273-8.

5. WHO's first global report on antibiotic resistance reveals serious, worldwide threat to public health // 30 April 2014. <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/amr-report/en/> (Accessed February 2019).

6. WHO. High levels of antibiotic resistance found worldwide, new data shows // 29 January 2018. <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2018/antibiotic-resistance-found/en/> (Accessed February 2019).

7. Gilmore B.F., Andrews G.P., Borberly G., Earle M.J., Gilea M.A., Gorman S.P., Lowry A.F., McLaughlin M., Seddon K.R. Enhanced antimicrobial activities of 1- alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids based on silver or copper containing anions // New J. Chem. - 2013. – V. 37. – P. 873–876.

8. Iwai N., Nakayama K., Kitazume T. Antibacterial activities of imidazolium, pyrrolidinium and piperidinium salts // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. - 2011. – V. 21. – P. 1728–1730.

9. Hodyna, D., Kovalishyn, V., Semenyuta, I., Blagodatnyi, V., Rogalsky, S., Metelytsia, L. Imidazolium ionic liquids as effective antiseptics and disinfectants against drug resistant *S. aureus*: In silico and in vitro studies. Computational Biology and Chemistry. - 2018. – V. 73. – P. 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2018.01.012>

10. Hodyna D., Kovalishyn V., Rogalsky S., Blagodatnyi V., Metelytsia L. Imidazolium Ionic Liquids as Potential Anti-Candida Inhibitors: QSAR Modelling and Experimental Studies // Current Drug Discovery Technologies. - 2016. – V. 13(2). – P. 109-19.

11. Bauer A., Kirby W., Sherris J., Turck M., Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method // Am. J. Clin. Pathol. - 1966. – V. 45. – P. 493–496.

СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ 5-[4-(2-АРИЛ-1,10b-ДИГІДРОПІРАЗОЛО[1,5-c][1,3]БЕНЗОКСАЗИН-5-ІЛ)БЕНЗИЛІДЕН]-1,3-ТІАЗОЛІДИН-4-ОНІВ

¹Горішній В.Я., ²Мандзюк Л.З., ³Матійчук В.С., ³Обушак М.Д.

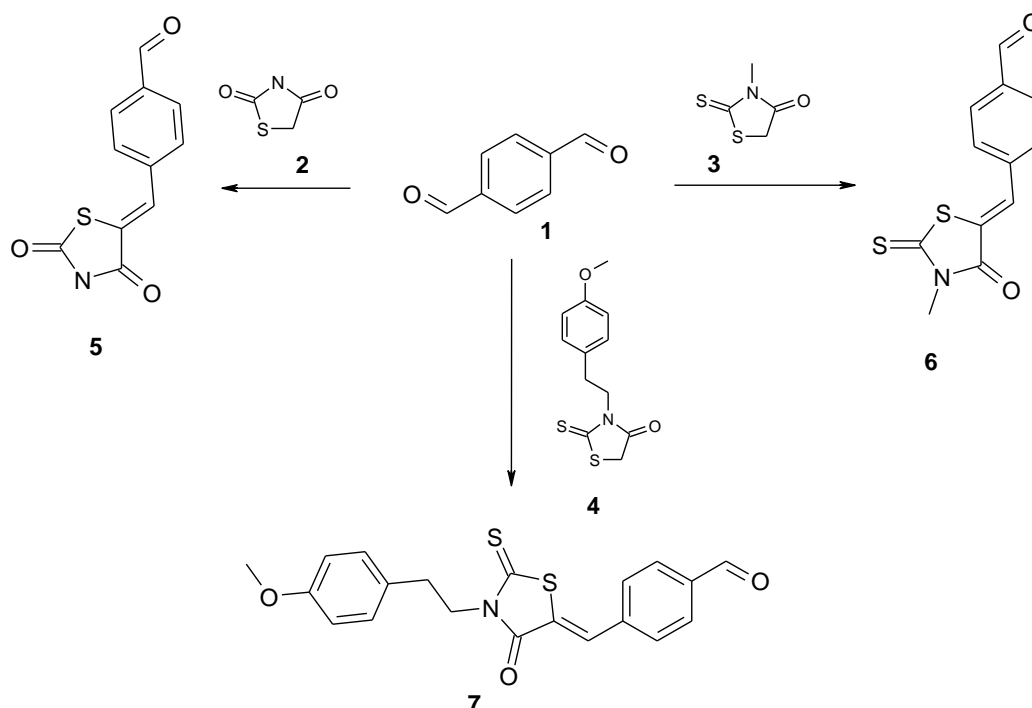
¹Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,

²Івано-Франківський національний медичний університет

³Львівський національний університет імені Івана Франка

vgor58@ukr.net

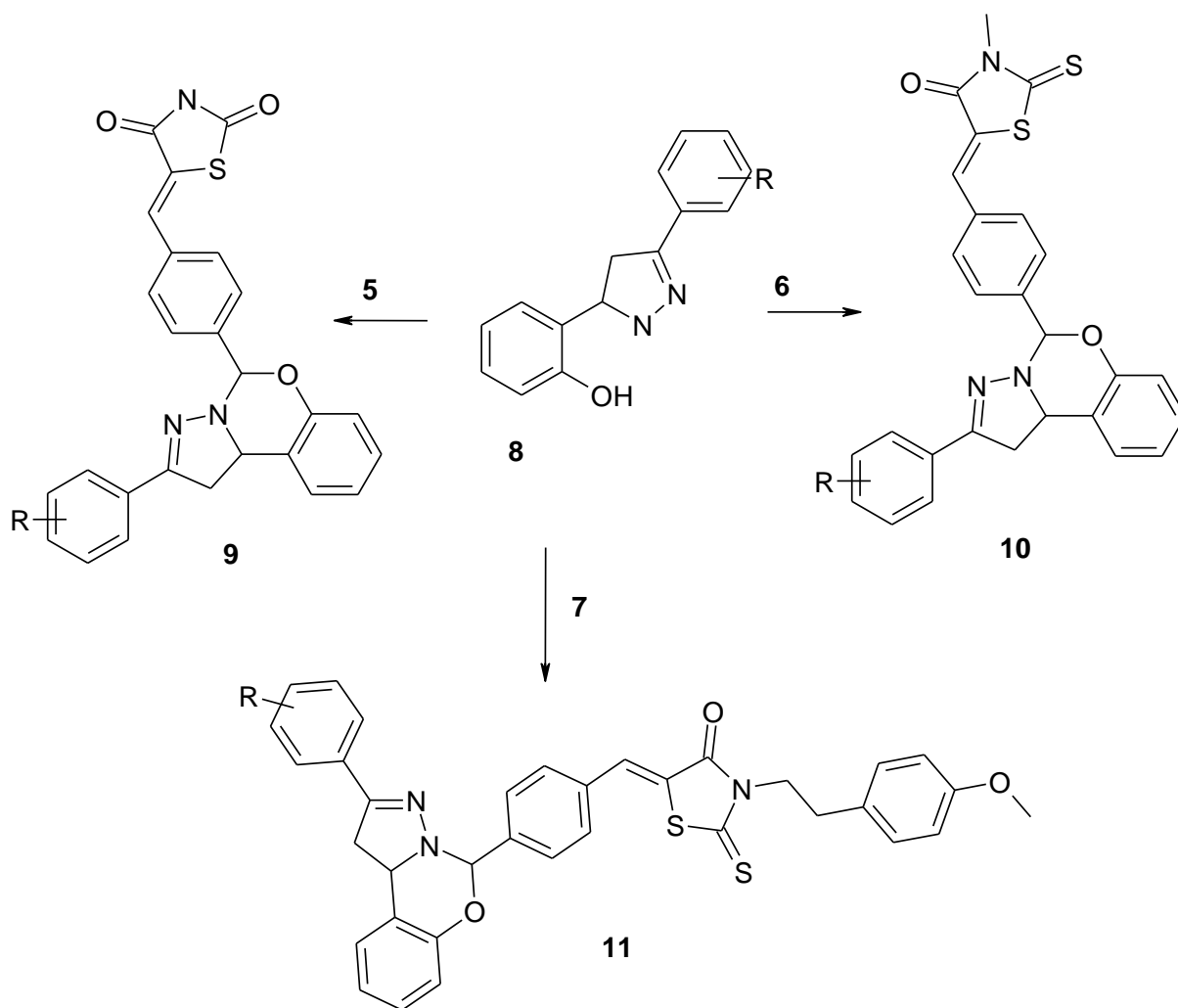
Взаємодією терефталевого альдегіду **1** з 2,4-тіазолідиндіоном **2**, 3-метил-2-тіоксотіазолідин-4-оном **3** та 3-[2-(4-метоксифеніл)-етил]-2-тіоксотіазолідин-4-оном **4** отримано альдегіди 4-тіазолідонового ряду **5–7**. Реакцію проводили у середовищі киплячої оцтової кислоти за наявності ацетату натрію як каталізатора.



Альдегіди **5–7** дослідили у реакції з 2-(5-арил-3,4-дигідро-2*H*-піразол-3-іл)-фенолами **8**. Встановлено, що при нагріванні реагентів в етанолі замикається оксазиновий цикл, в результаті чого одержали 5-[4-(2-арил-1,10b-дигідропіразоло[1,5-c][1,3]бензоксазин-5-іл)бензиліден]-1,3-тіазолідин-4-они **9–11**. Швидкість реакції залежить від електронних ефектів у замісників в арильному радикалі. У випадку електроноакцепторних замісників вона прискорюється, а електронодонорні замісники сповільнюють її.

Досліджено протиракову активність синтезованих сполук. Її вивчали *in vitro* методом високоефективного біологічного скринінгу згідно міжнародної наукової програми Національного інституту здоров'я США – DTP (Developmental Therapeutic Program) Національного інституту раку (Бетезда, Меріленд, США) на 60 лініях клітин, що охоплюють практично весь спектр ракових захворювань людини при дії речовини в концентрації 10^{-5} моль/л. Кількісним критерієм активності сполук був розрахований відсоток росту клітин ліній раку (GR, %) у порівнянні з контролем.

Як показав експеримент, щодо більшості ліній злоякісних пухлин отримані сполуки виразної активності не виявили. Середня мітотична активність становила 95.61–101.07%.



9-11 R = H(a), 4-CH₃(b), 3-CH₃O(c), 4-CH₃O(d), 4-Cl(e)

Цитотоксичного ефекту для всіх сполук не спостерігали. Найактивнішими виявились похідні роданіну **10a** та **11a** по відношенню до лінії лейкемії CCRF-CEM зі значеннями GP = 37.38% і 36.63%, відповідно. Заміна фенільного радикалу на арильний приводить до втрати цитостатичного ефекту щодо цієї лінії.

ТРАНС-ЖИРИ І ЇХ ЗГУБНА ДІЯ НА ЛЮДСЬКИЙ ОРГАНІЗМ

Зубрицька Л.О., Антонюк О.М

КЗВО «Житомирський базовий фармацевтичний коледж» ЖОР,

zubrytska.liudmyla@pharm.zt.ua

У травні 2018 року Всесвітня організація охорони здоров'я презентувала пакет заходів, спрямованих на поетапне виключення транс-жирних кислот промислового виробництва зі складу харчових продуктів у всьому світі.

За оцінками експертів, від серцево-судинних хвороб, зумовлених вживанням транс-жирів, щорічно вмирає більше півмільйона осіб.

У організмі людини жири беруть участь у різноманітних фізіологічних та біохімічних процесах. Жири — основне джерело енергії для організму. До складу жирів людського організму найчастіше входять залишки насичених (стеаринова, пальмітинова) і ненасичених (арахідинова, олеїнова, ліолева і ліоленова) вищих жирних кислот. Насичені жирні

кислоти надходять в організм з їжею, а також утворюються шляхом біосинтезу. Олеїнова, лінолева і ліноленова та арахідинова кислоти не утворюються в організмі людини, вони надходять лише з їжею, тому їх називають незамінними.

За рахунок жирів люди забезпечують 30-40% потреби в енергії. Нині у світі виробляють близько 90 млн. т. олій та тваринних жирів, з них 80% використовують для харчування населення планети.[1]

Транс-жири – це специфічний вид ненасичених жирів, добутих штучним шляхом. Рідкі олії, в результаті процесу гідрогенізації, перетворюються в тверді рослинні жири – маргарини, кулінарні жири. Гідрогенізовані жири мають спотворену молекулярну структуру, нехарактерну для природних сполук.

Здебільшого, на етикетках продуктів, які купуємо, транс-жири маскуються під скромною назвою «гідрогенізована рослинна олія» та подібні назви. Насправді, це одна з найнебезпечніших речовин, яку виробники додають у продукти. Кулінарний жир може містити більше 30%, маргарин — більше 20%, торти та тістечка — до 10%, печиво та крекери — до 8% транс-жирів

Харчові жири відносяться до нестійких продуктів, здатних до гідролізу, окиснення та утворення токсичних сполук, небезпечних для здоров'я людей.

Згідно із пероксидною теорією Баха-Енглера та теорією ланцюгових реакцій Семенова термодинамічно нестійкі вільні радикали сприяють збільшенню швидкості окиснення ненасичених жирних кислот та кількості подвійних зв'язків. Швидкість окиснення радикалів ненасичених жирних кислот із збільшенням числа подвійних зв'язків у молекулі збільшується [1]

Продуктами окиснення жирів є сполуки пероксидного характеру. Утворення гідропероксидів прискорює висока температура, сонячне світло, підвищена радіація, йони металів і особливо присутність вільних радикалів. У рослинних оліях вміст гідропероксидів залежить від співвідношення між мононенасиченими і насиченими жирними кислотами.

Пероксиди в процесі абсорбції в травному каналі розкладаються із утворенням оксикислот, які всмоктуються в кров і відкладаються в тканинах організму. Частина абсорбованих пероксидів відкладається в жировій тканині, а також в мембранах клітин. В умовах дефіциту окремих вітамінів та мінеральних речовин в харчовому раціоні ступінь накопичення гідропероксидів в жировій тканині збільшується. Крім того, доведено, що гідропероксиди сприяють появі запальних процесів у шлунку. [1].

У природних жирах жирні кислоти знаходяться головним чином у цис-формі. Гідрування олій сприяє утворенню близько 50 % транс-ізомерів, причому із збільшенням кількості подвійних зв'язків у молекулі жирної кислоти, їх кількість зростає.

При окисненні харчових жирів утворюються геометричні ізомери, які в процесі зберігання, навіть при низьких температурах, збільшують кількість дієнових кон'югатів. Кон'югація подвійних зв'язків в полієнових жирних кислотах виникає також при каталітичному гідруванні олій, при дії високої температури.

Харчові продукти, які містять окиснені жири, за органолептичними та фізико-хімічними показниками вважаються неїстівними. Результати числених експериментальних досліджень свідчать про високу токсичність таких продуктів.

Вторинні продукти окиснення жирів (альдегіди і кетони) проявляють значну гепатотоксичність. При частковому окисненні жирів утворюються циклічні мономерні кислоти і димери гліцеридів, які абсорбуючись в травному каналі, потрапляють в лімфатичну систему разом з багатьма іншими вторинними (наприклад, малоновим альдегідом) продуктами окиснення.

Циклічні жирні кислоти утворюються при нагріванні олій в процесі їх гідрування. До складу таких кислот входять 5- та 6-членні циклічні групи, які відрізняються між собою положенням і конфігурацією подвійних зв'язків та циклічних груп. Доведено, що циклічні сполуки токсичні і мають канцерогенні властивості[2].

Новоутворена молекула веде себе в організмі непередбачувано. При потраплянні у кров, молекули транс-жирів вбудовуються в оболонки клітин – мембрани, витісняючи з них необхідні для організму омега-6 і найбільш цінні омега-3 жири. При цьому повністю змінюється вся структура клітинної мембрани: вона стає жорсткою і клітина втрачає здатність отримувати ззовні необхідні поживні речовини і виділяти через мембрану продукти життєдіяльності, в тому числі, токсини. Клітина опиняється в умовах енергетичного голоду, який, у свою чергу, призводить до цілого ряду захворювань: серцево-судинної системи, цукрового діабету II типу, ожиріння, онкологічних захворювань, хвороб печінки, нервової системи та ін. [2, с.150].

Гідрогенізовані жири гальмують роботу головного мозку, що найбільш згубно позначається на здоров'ї дітей і літніх людей. Регулярне споживання гідрогенізованих жирів загрожує передчасним старінням, розвитком старечого недоумства, низьким інтелектом у дітей. У жінок, що захоплюються споживанням транс-жирів, рак грудей зустрічається на 40% частіше, а аналіз взятої у них жирової тканини показує наявність в ній гідрогенізованих жирів. У чоловіків значно зростає ризик захворювання на рак простати, зниження рівня тестостерону та погіршення якості сперми (утворення аномальних сперматозоїдів). Транс-жири знижують чутливість клітин підшлункової залози до інсуліну, тим самим, провокуючи розвиток діабету II типу.

Абсорбуючись в травному каналі і відкладаючись в тканинах і клітинах, вони впливають на швидкість окиснення субстратів в мітохондріях клітин, утилізації енергії АТФ, на властивості усіх систем органів. Окремі з них можуть мати канцерогенний ефект.

Таким чином, основна небезпека транс-жирів зумовлена зміною структури молекули. Порушення просторової конфігурації жирної кислоти, перехід її в "транс-форму" – неприродний процес.

Якщо виключити зі свого раціону продукти харчування, в яких містяться гідрогенізовані жири, а замість них збільшити споживання есенціальних омега-3 жирних кислот, то клітини, які здатні до відновлення, можуть виводитися з організму транс-жирів.

У 2013 році Агентство по якості продуктів (FDA) в США випустило рекомендацію, згідно з якою масла з включенням транс-жирів визнані небезпечними. У 2015-му було вирішено видаляти їх з їжі, встановивши суворі обмеження. Інші країни підтримали таку ініціативу.

Необхідність суворого контролю за якістю харчових жирів, розробки нових технологічних прийомів, які б сприяли створенню новітніх технологій та жирових продуктів, стійких до окиснення, нормування транс-ізомерів жирних кислот в раціоні – завдання вчених різних галузей [3, с.42].

Звичайно, проблему надмірного споживання транс-жирів неможливо вирішити виключно зусиллями науковців. Перш за все, потрібно свідомо підходити до вибору продуктів самому споживачу, звертати увагу не тільки на склад продукту, а й на спосіб його приготування.

Держава повинна законодавчо врегулювати обмеження вмісту транс-жирних кислот у харчових продуктах, вимоги до їх якості і безпечності продуктів, що дозволить знизити вживання транс-жирів людьми всіх вікових груп.

1. Смоляр В.І. Сучасні проблеми якості харчових жирів. Проблеми харчування: науково-практичний журнал № 3-4/ 2008,- С.5-12

2. Ушакова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов / В.Н. Ушакова -М.: Агропромиздат, -1988. -152 с.

3. Український фармацевтичний вісник «Фармацевт-практик» №10,- 2018.- С.42-43

4. Зайцев С.С. Вміст транс-ізомерів у вершковому маслі та його заміниках/ С.С. Зайцев, Л.І. Тищенко // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. -К., 2004.

ГІАЛУРОНОВА КИСЛОТА – ПЕРСПЕКТИВНЕ ДЖЕРЕЛО ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Зубрицька Л.О., Сокур Ю.О., Зубрицька Т.Р.

КЗВО «Житомирський базовий фармацевтичний коледж» ЖОР,
zubrytska.liudmyla@pharm.zt.ua

Останні роки характеризуються підвищеною увагою експериментаторів, клініцистів, фармацевтів і косметологів до гіалуронової кислоти. Креми і маски з гіалуроновою кислотою мають омолоджуючий ефект, надовго звожують і розгладжують шкіру. Властивості цієї речовини ще не до кінця вивчені, а її вплив на організм людини є перспективним для створення лікарських препаратів та косметичних засобів нового покоління.

Гіалуронова кислота (ГК) — полісахарид (глюкозаміноглікан), натуральний полімер, що виробляється організмом людини і надходить з продуктами тваринного і рослинного походження. ГК – складовий компонент різних біологічних структур і рідин. У 1918 році П. Левін та Дж. Лопес-Буарес виділили з пуповинної крові та скловидного тіла полісахарид, що вміщував глюкозаміноглікан та гіалуронову кислоту з незначними домішками сульфатованих ланцюгів. У 1934 році гіалуронову кислоту як високомолекулярний біополісахарид визначив в скловидному тілі Карл Мейер та його асистент Джон Палмер [4, с. 33]. Спочатку вчені припускали, що речовина характерна тільки для ссавців. Проте в 1937 р. це було спростовано – її отримали з рідкого середовища, в якому культивували гемолітичний стрептокок.

Загальновживана назва речовини пов'язана з історією її відкриття (англ. «hyaloid» – скловидний, «uronic acid» – уронова кислота). У міжнародній хімічній термінології існує також назва «гіалуронан», яка об'єднує кислоту і її солі.

У 1954 р. у британському загальнонауковому журналі «Nature» була вперше опублікована структурна формула гіалуронової кислоти. Її хімічна формула має вигляд: $C_{28}H_{44}N_2O_{23}$ [2].

ГК входить до складу сполучної тканини, є головним елементом міжклітинного матриксу. У рідкому стані присутня в слині, спинномозковій та синовіальній рідині; у твердому стані входить до складу кісток, у вигляді гелю – в склоподібному тілі, хрящах і міжклітинній рідині; в клітинах рогового шару корнеоцитів. Основна кількість зосереджена в шкірі, розташовується в сполучній тканині дерми між волокнами колагену і еластину, синтезується фібробластами.

У великих кількостях виявлена в пупочному канатику, оболонках яйцеклітин, клапанах серця. Входить до складу сполучної, епітеліальної і нервової тканин, компонент міжклітинного матриксу, може відігравати певну роль в пухлиноутворенні.

Учені підраховали, що тіло дорослої людини вагою 70 кг містить до 15 г гіалуронової кислоти, причому 5 г протягом доби розщеплюється, і така ж кількість синтезується.

До складу гіалуронової кислоти входять D-глюкуронова кислота і N-ацетил-D-глікозамін, які з'єднані між собою бета-глікозидним зв'язком і формують її дисахаридні ланки (глюкопіранозні кільця, що мають молекулярну масу близько 450). Їх кількість в молекулах може досягати 25 000 [2]. Завдяки цьому кислота має високу молекулярну масу, яка може варіюватися в широких межах в залежності від джерела отримання. Гіалуронова кислота, що виявлена в природних об'єктах, має молекулярну масу від 5000 до 20000000. Наприклад, середня молекулярна маса гіалуронової кислоти в синовіальній рідині людини складає близько 140000 [4, с. 33].

Характерними хімічними властивостями ГК є формування великої кількості водневих зв'язків, утворення розчинних солей з лужними металами та створення нерозчинних комплексів з важкими металами і барвниками. Вона здатна створювати кислу реакцію середовища у водних розчинах завдяки наявності депротонованої карбоксильної групи і формувати у водному розчині міцну гелеву структуру (псевдогель), що містить значну кількість вологи. У складі кислоти є гідрофобні і гідрофільні ділянки, завдяки чому ця

високомолекулярна сполука в просторі має вигляд закрученого ланцюга. Сукупність декількох ланцюгів утворюють клубок пухкої будови, що здатний зв'язувати та утримувати до 1000 молекул води. Біохімія цієї речовини обумовлена в першу чергу його високою гігроскопічністю, забезпечує насичення тканин водою і підтримання внутрішнього об'єму. Велика кількість груп -COO^- формує значний негативний заряд молекули, сприяє утриманню води та катіонів Na^+ [3].

Загалом, ГК має найбільшу молекулярну масу з усіх глікозаміногліканів $10^5\text{-}10^7$. Потужність роботи полімеру залежить від довжини його молекулярного ланцюжка, і з віком цей ланцюжок поступово розривається. Порушення будь-якої ланки веде до ослаблення опірності тканин і сприйнятливості до впливу негативних факторів. Молекулярна маса (довжина ланцюга) ГК зменшується з віком організму, при цьому загальний її вміст збільшується.

Процес руйнування молекул $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{23}$ відбувається під дією гіалуронатлітичних ферментів. Продуктами розпаду гіалуронової кислоти є оліго- і полісахариди, які стимулюють утворення нових кровоносних судин.

Щодо отримання, то існує два основних способи. Перший – фізико-хімічний (витяг з тканин ссавців, хребетних тварин і птахів). У тваринній сировині кислота часто міститься у комплексі з білками і іншими полісахаридами, що вимагає ретельного очищення отриманого продукту, що значно підвищує собівартість кінцевого препарату. Для отримання кислоти в промислових масштабах застосовують пуповину новонароджених дітей і гребені домашніх курей, екстракції з очей великої рогатої худоби, рідини, що заповнює порожнини суглобів і суглобових сумок; плазми крові, хрящів, свинячої шкіри.

Другий спосіб, більш економічний – мікробні методи – на основі бактерій, культивованих в живильному середовищі. Основними продуцентами є бактерії *Pasteurellamultocida* і *Streptococcus* (1953 р.).

Синтезована ГК за хімічною структурою практично ідентична природним рідинам організму. Її часто використовують в різних сферах медицини – ортопедії, косметології, офтальмології. На цьому її можливості не закінчуються, з'ясувалося, що ГК може заморожувати патологічні деструктивні зміни суглобів і хребта.

ГК використовується в медичних цілях, таких як хірургія ока – пересадка рогівки, лікування катаракти, глаукоми, і відновлення сітківки, загальна хірургія – збільшення об'єму м'яких тканин, операції з широким висіченням хрящової тканини, дерматологія – лікування опіків, посттравматичних трофічних порушень шкіри.

В ортопедії гіалуронан використовують для лікування остеоартриту, захисту суглобного хряща від руйнування, а також для стимуляції його відновлення (ендопротези синовіальної рідини) [5]. Під впливом ГК знижується продукування нітроген (II) оксиду (NO) і, відповідно, обумовлена ним загибель хондроцитів. Її хондропротекторний ефект полягає також в редукції синтезу простагландину E_2 , перешкоджанні активації ядерного фактора карра β (NF-kB) і фрагментації ДНК хрящових клітин. У результаті виконаного метааналізу встановлено, що в культурі хондроцитів гіалуронан збільшує синтез протео- та глікозаміногліканів. Це підтверджено інкорпорацією $^{35}\text{SO}_4$ як маркера синтезу протеогліканів у клітини за умов додавання ГК [1, с.119].

Деякі вчені вважають, що ГК створює ефект подушки між суглобами тіла і забезпечує еластичність і м'якість шкіри [5]. В'язка консистенція екзогенної кислоти забезпечує змащування суглобового хряща, запобігаючи дегенерації через зменшення тертя на 51,9 % порівняно з розчином Рінгера. Здатність ГК проникати в суглобовий хрящ і накопичуватися в лакунах хондроцитів дає змогу припустити її протекторну дію безпосередньо на клітини. Завдяки своїм реологічним властивостям кислота забезпечує поглинання тиску та вібрації в суглобі, які спричиняють деградацію хондроцитів [1, с.119].

Вважається, що гіалуронан сприяє відновленню захисних функцій клітин крові. У лікуванні раку вона використовується в якості маркера пухлини, особливо при раку молочної залози і раку простати.

У фармацевтичній ГК використовується для виготовлення ліків на базі полімерної структури сполуки (таблетки, капсули, креми, гелі, мазі). У харчовій промисловості – виготовлення спортивного харчування.

У косметології використовується для корекції вікових змін. Внаслідок нестачі в організмі ГК з'являються зморшки, шкіра стає в'ялою, погіршується колір обличчя. У зв'язку з цим процедури, спрямовані на заповнення нестачі ГК в шкірі, знайшли своє широке застосування в косметології. Навіть одноразове застосування ГК сприятливо впливає на стан шкіри: вона стає більш еластичною і пружною, дрібні зморшки розгладжуються, зникають пігментні плями, помітно поліпшується колір обличчя. Тому ГК міститься в складі різноманітних косметичних засобів – кремів, лосьйонів, масок, бальзамів, гелів, помад для губ [5].

У репродуктивній медицині ГК використовується при проведенні тесту НВА: експрес-аналізу зв'язування сперматозоїдів з ГК в нативному еякуляті, який дозволяє визначити зрілі сперматозоїди, необхідні для запліднення і подальшого розвитку ембріона [7].

Підвищення вмісту ГК та гіалуронідази в сечі і сироватці крові при ряді захворювань (грипі, гострих кишкових захворюваннях, вірусному гепатиті, ГРВІ у новонароджених, псевдотуберкульозі, трихінельозі та дифтерії) може служити прогностичним тестом: погіршенню стану хворого відповідає наростання рівня ГК, зниження останнього асоціюють зі зменшенням патологічного процесу.

Дослідження лікувальних властивостей ГК та її сполук не закінчені, вони продовжуються, при цьому встановлюються нові біохімічні та фармакологічні аспекти дії, що робить ГК перспективним джерелом створення лікарських засобів і біологічно активних речовин майбутнього [4].

1. Вирва, О. Є., Ашукіна, Н. О. Препарати гіалуронової кислоти в лікуванні патології опорно-рухової системи (огляд літератури). / О.Є.Вирва, Н.О.Ашукіна // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2018. – № 1. – С. 117-124.

2. Гіалуронова кислота: формула, склад, властивості, вплив на організм і застосування. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://bigbro.com.ua/gialuronova-kislota-formula-sklad-vlastivosti-vpliv-na-organizm-i-zastosuvannya/>

3. Губський, Ю.І. Біологічна хімія. Підручник./ Ю.І. Губський– Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 656с. Іл.

4. Зайченко, Г. В., Горчакова, Н. О., Стрига О. А., Яковлева Н. Ю., Рубан О. І. Аспекти фармакодинаміки та клінічної фармакології гіалуронової кислоти / Г. В. Зайченко, Н. О. Горчакова, О. А. Стрига, Н. Ю. Яковлева, О.І.Рубан // Вісник проблем біології і медицини – Bulletin of Problems in Biology and Medicine: український науково-практичний журнал. – 2017. – Вип. 1 (135). – С.33-41.

5. Про користь гіалуронової кислоти: від медицини до косметології. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://pan-ta-pani.com/95902-pro-korist-gialuronovo-kisloti-vid-medicini-do-kosmetologi.html>

6. Стаття Вікіпедії «Гіалуронова кислота» - доступ за посиланням https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B0%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0

ПРОГНОЗУВАННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ N³ ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 3H-ТІАЗОЛО[4,5-b]ПІРИДИН-2-ОНУ

Кленіна О.В., Зіменковський Б.С., Павлик О.Р., Огурцов В.В., Чабан Т.І.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,

olena_klenina@yahoo.com

В основі раціонального дизайну кандидатів у лікарські засоби лежать процеси створення сполук із певними видами біологічної і фізіологічної активності. У розробці нових методів синтезу гетероциклічних сполук із заданими властивостями, особливо біологічно активних речовин, постійно зростаюче значення мають дослідження і виявлення зв'язку "структура-активність" або "структура-властивість", розвиток методологій комп'ютерного молекулярного моделювання та віртуального скринінгу, а також комбінаторного синтезу в поєднанні з високоефективним тотальним скринінгом. Сучасний алгоритм пошуку нових біологічно активних речовин та створення на їх основі нових лікарських засобів вимагає синтезу великого масиву схожих за будовою молекул, що мають відмінності в топології лише в точках рандомізації базової структури та тотального біологічного скринінгу зазначених масивів (комбінаторних бібліотек).

Не менш важливою проблемою сучасної медицини і фармації є хімічна регуляція численних патологічних станів, зумовлених розвитком окисного стресу організму, а також дослідження механізмів інгібування біохімічних вільнорадикальних процесів. Арсенал сучасних антиоксидантів представлений, як природними сполуками так і синтетичними препаратами. Проте, як свідчать клінічні та експериментальні дані, зазначені препарати виявляють ряд побічних ефектів. Підвищений інтерес щодо створення профілактичних та лікувальних антиоксидантних засобів синтетичного походження визначає актуальність розробки та удосконалення методів для оцінки антиоксидантної активності.

Для встановлення об'єктивних характеристик кореляції "структура – антиоксидантна активність" з метою створення теоретичної платформи для спрямованого синтезу потенційних "лікоподібних" молекул проведено QSAR аналіз з використанням результатів фармакологічного *in vitro* скринінгу антиоксидантної активності 29 раніше синтезованих N³ заміщених похідних 5,7-диметил-6-фенілазо-3H-тіазоло[4,5-b]піридин-2-ону. Загальні структури досліджуваних речовин наведено на рис.1

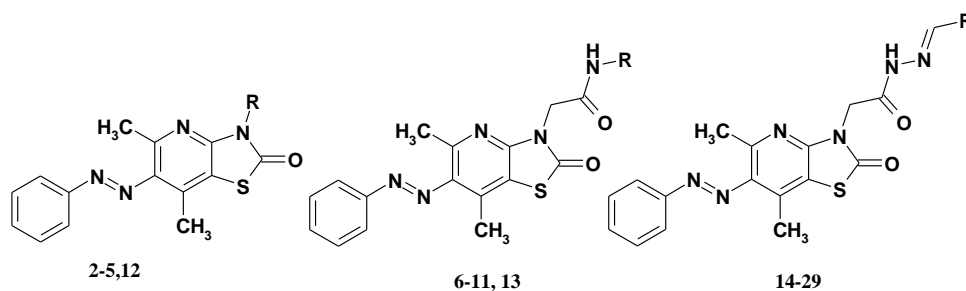


Рис.1. Загальні структури N³ заміщених похідних 3H-тіазоло[4,5-b]піридин-2-ону

Оптимізацію структур досліджуваних речовин здійснювали методами молекулярної механіки MM+ та напівемпіричним AM1 з оптимізацією за Флетчером-Рівесом, використовуючи програмний пакет HyperChem 7.5. Величини молекулярних дескрипторів сполук були згенеровані програмою E-Dragon, що дозволяє обчислити більше 1600 молекулярних дескрипторів.

У даній роботі вибір оптимального набору молекулярних дескрипторів здійснювався з використанням алгоритму систематичного пошуку та методу множинної лінійної регресії (MLR – Multiple Linear Regression) для одержання QSAR-моделей з використанням програми BuiltQSAR. Для побудови моделей було використано повну вибірку згенерованих дескрипторів, при цьому статистично кількість досліджуваних сполук (N) та незалежних

змінних (M), що використовувались у моделі, відповідали співвідношенню $N/M \geq 5$. Це дозволило вибрати одно- або багатопараметричну модель з максимальним значенням коефіцієнта кореляції (R) та мінімальними величинами стандартного відхилення (s), стандартного відхилення суми квадратів похибки прогнозування S_{PRESS} та стандартного відхилення похибки прогнозування S_{DEP} .

До початку побудови моделей було проведено процедуру нормалізації дескрипторів, величини всіх згенерованих дескрипторів було шкальовано за формулою:

$$X_{ij}^n = \frac{X_{ij} - X_{j, \min}}{X_{j, \max} - X_{j, \min}},$$

де X_{ij} та X_{ij}^n - вихідні та нормалізовані величини j -го ($j = 1, \dots, K$) дескриптора для сполуки i ($i = 1, \dots, N$), відповідно;

$X_{j, \min}$ та $X_{j, \max}$ - мінімальне та максимальне значення j -го дескриптора.

Таким чином, для всіх нормалізованих дескрипторів $\min(X_{ij}^n) = 0$ і $\max(X_{ij}^n) = 1$.

Дескриптори з високою парною кореляцією, визначені на основі аналізу кореляційної матриці, було виключено з багатовимірною дескрипторного простору. Вибрані моделі в подальшому досліджувались на підтвердження адекватності за допомогою коефіцієнта Фішера (F) та прогнозуючу здатність за допомогою коефіцієнта кросс-валідації Q^2_{LOO} та Q^2_{LGO} .

У даній роботі ми здійснили розподіл загальної виборки сполук на навчальну і тестову за критерієм величин їх антиоксидантної активності, вираженої як відсоток радикалпоглинаючої активності (РПА, %). Контрольна виборка складалась із 7 сполук (25 %), всі інші сполуки утворили навчальну виборку (75 % від загальної кількості сполук).

В процесі проведення QSAR аналізу із використанням сполук навчальної виборки було одержано дві трьохпараметричні QSAR моделі 1 і 2:

$$\text{РПА, \%} = + 18,0810\text{RDF150e} + 21,5113\text{Mor26v} - 9,1331\text{MLOGP} - 6,6723 \quad (1)$$

$(n = 21; R = 0,888; s = 2,462; F = 19,828; p < 0,0001; Q^2 = 0,558; S_{\text{Press}} = 3,554; S_{\text{DEP}} = 3,262);$

$$\text{РПА, \%} = - 21,8013\text{MATS2e} - 7,2902\text{Mor16v} - 13,5618\text{ALOGPS_logP} + 29,6176 \quad (2)$$

$(n = 21; R = 0,843; s = 3,289; F = 13,869; p = 0,0001; Q^2 = 0,520; S_{\text{Press}} = 4,231; S_{\text{DEP}} = 3,900).$

Характеристика молекулярних дескрипторів, використаних для побудови моделей 1 і 5, наведена у табл.1.

Таблиця 3

Характеристика молекулярних дескрипторів, відібраних для побудови QSAR моделей

Назва дескриптора	Група	Підгрупа	Опис дескриптора
MATS2e	2D	2D автокореляційні	Просторовий автокореляційний коефіцієнт Морана з лагом 2, зважений за електронегативністю
RDF150e	3D	RDF	Радіальна функція розподілу – 15.0/ зважена за електронегативністю
Mor16v	3D	3D-MoRSE	Сигнал 16 / зважений за Ван дер Ваальсівським об'ємом
Mor26e	3D	3D-MoRSE	Сигнал 26 / зважений за електронегативністю
MLOGP	Other	Фізико-хімічні властивості	Коефіцієнт розподілу октанол-вода Морігучі
ALOGPS_logP	Other	Фізико-хімічні властивості	Коефіцієнт розподілу октанол-вода

Прогнозуючу здатність моделей було апробовано на сполуках тестової виборки, для яких було обчислено величини прогнозованої активності з використанням побудованих моделей. Графіки співставлення величин прогнозованої та експериментальної активності для сполук навчальної та тестової вибірки представлено на рис. 2.

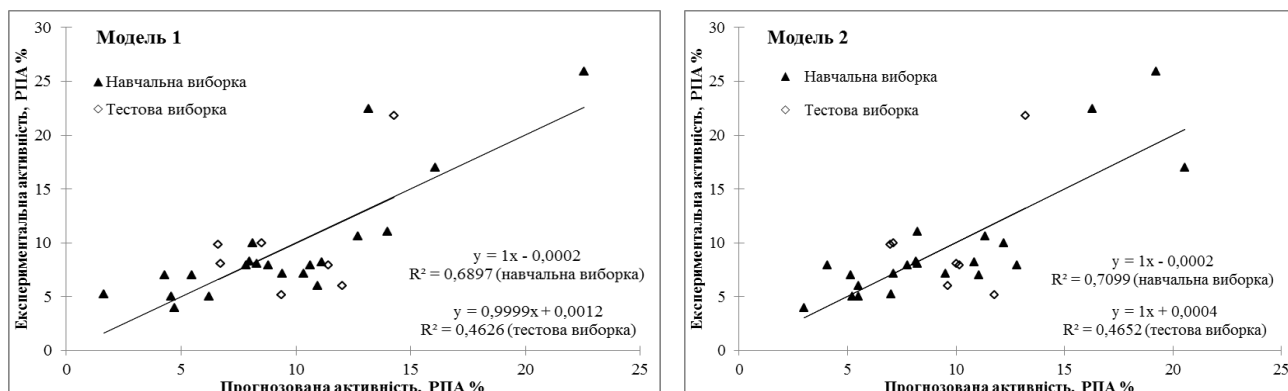


Рис. 2. Проекція експериментальних результатів антиоксидантної активності на вісь обчислених за допомогою моделей 1 і 2

Прогнозуючу здатність побудованих моделей, апробовану з використанням сполук тестової виборки, кількісно характеризували величиною коефіцієнту кросс-валідації Q^2_{LGO} , який обчислювали за формулою:

$$Q^2_{LGO} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2},$$

де y_i – експериментальна активність, \hat{y}_i – активність, прогнозована за допомогою певної моделі, \bar{y} – середня активність.

Для моделей 1 і 2 величини Q^2_{LGO} становили 0,8236 і 0,8003, відповідно.

Таким чином, можна вважати, що одержані моделі характеризуються високою прогнозуючою здатністю, визначеною як шляхом внутрішньої, так і шляхом зовнішньої валідації, і можуть бути використані для віртуального скринінгу антиоксидантної активності речовин даного класу сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА *IN SILICO* МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ МЕТАБОЛІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЧОВИН

Кленіна О.В., Огурцов В.В., Голос І.Я.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
olena_klenina@yahoo.com

Вивчення біофармацевтичних властивостей потенційних лікарських засобів, або ADMET властивостей (absorption-адсорбція, distribution-розподіл, metabolism-метаболізм, excretion-виведення, and toxicity-токсичність) в даний час є невід'ємною частиною більшості доклінічних досліджень потенційних лікарських засобів, що не тільки проявляють високу активність відносно обраної молекулярної мішені, але також необхідні фармакокінетичні властивості. Знання шляхів та кінетики метаболізму лікарських засобів особливо важливо, тому що процеси біотрансформації можуть призвести до зниження або втрати фармакологічної активності. Для лікарських засобів, які вводяться перорально, ефект значного зниження концентрації внаслідок метаболізму ще до того, як вони потрапляють в системний кровотік, впливають значною мірою на їх ефективність.

При вивченні фізико-хімічних і біофармацевтичних властивостей потенційних лікарських засобів процеси метаболізму є одними з найменш вивчених і, відповідно, закономірності перебігу метаболічних процесів складно оцінити і спрогнозувати.

Серед доступних модельних систем, придатних для *in vitro* моделювання метаболізму, мікросоми печінки найбільш широко використовуються при проведенні високоефективного скринінгу синтезованих кандидатів в лікарські засоби. Їх головна перевага полягає у нескладній підготовчій процедурі та можливості тривалого зберігання. Крім того, мікросоми є багатим джерелом всіх основних типів ферментів, які каталізують процеси метаболізму лікарських засобів: ферменти родини монооксигеназ (CYPs) та флавін монооксидаз (FMOs - Flavin Monooxygenases), що каталізують I фазу метаболізму (фазу метаболічної трансформації) та уридин 5'-дифосфо-глюкуроносультрансферази (UGTs - Uridine 5'-diphospho-glucuronosyltransferases), які каталізують II фазу метаболізму (фазу кон'югації). Таким чином, експериментальні *in vitro* дослідження процесів метаболізму біологічно активних сполук ґрунтуються на використанні методів рідинної хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією (LC-MS - Liquid chromatography-mass spectrometry) із залученням мікросом печінки та кріоконсервованих або свіжих гепатоцитів із проведенням подальшим якісного і кількісного аналізу структури і складу метаболітів залишаються незмінним стандартом на стадії початкових доклінічних метаболічних досліджень.

Методологія LC-MS добре апробована, для неї детально опрацьована техніка виконання, ця процедура широко використовується для специфічного виявлення метаболічної поведінки потенційних лікарських засобів з наступною ідентифікацією структур метаболітів за даними мас-спектрального аналізу. Інформація про структуру метаболітів отримується у цьому підході отримується шляхом детальної інтерпретації спектрів фрагментації. Іноді, однак, такі мас-спектри не дають достатньої інформації для повної ідентифікації хімічної структури. У цьому випадку виникає необхідність підтвердити результати мас-спектрофотометрії, наприклад, за допомогою ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Проведення ЯМР потрібне також для того, щоб характеризувати центри та атоми в ароматичних циклах, що піддаються окисненню, ділянки алифатичного окислення, та точно розташувати інші функціональні групи, якщо шляхи фрагментації молекул можуть проходити за декількома шляхами. Під час таких досліджень метаболізму часто буває важко отримати необхідну кількість фракцій метаболітів з відповідним ступенями чистоти.

У процесах сучасного раціонального драг-дизайну на стадії оптимізації структур сполук-лідерів значні зусилля спрямовані на розробку методів *in silico* прогнозування їх метаболічних властивостей. Це зокрема стосується таких аспектів метаболізму, як визначення місця (центру) метаболізму, тобто визначення у структурі сполук активних атомів, за якими відбувається гідроксилювання, можливих структур метаболітів, а також

інгібіторної активності сполук по відношенню до родини монооксигеназ CYPs, ензимів, що головним чином зумовлюють біотрансформацію ксенобіотиків. У сучасній комп'ютерній медичній хімії застосовують цілий ряд розрахункових і статистичних методів для віртуального відтворення процесів метаболізму, зокрема QSAR- і QSPR-аналіз (встановлення кількісних закономірностей зв'язку структура-активність та структура-властивість), алгоритми, основані на аналізі фармакофорних центрів молекул, методи, що базуються на аналізі форми молекул, полів молекулярної взаємодії, методології, що базуються на оцінці реакційної здатності, методологію молекулярного докінгу, методи молекулярної динаміки. а також комбінації зазначених вище способів. Ці підходи дозволяють спрогнозувати можливі шляхи і механізми біотрансформації потенційних лікарських засобів на ранніх стадіях розробки та зменшити ризик одержання лікоподібних речовин з неприйнятним метаболічним та фармакокінетичними профілем, що є однією з основних причин вилучення ліків із фармацевтичного ринку.

Проведення комп'ютерного моделювання фізико-хімічних і біофармацевтичних властивостей зазвичай складається з таких модулів:

- Фізико-хімічний та біофармацевтичний модуль дозволяє розрахувати кислотні та основні константи іонізації pK_a , коефіцієнти розподілу октанол/вода, коефіцієнти розподілу октанол-повітря, молекулярні коефіцієнти дифузії у воді, ефективну проникність кишківника, проникність в культурі епітеліальних клітин нирок собак, процентний вміст лікарських засобів, що знаходяться у вільному стані в плазмі крові людини, та провести якісну оцінку проникнення крізь гематоенцефалічний бар'єр.
- У рамках модуля метаболізму зазвичай розраховують кінетичні константи Міхаєлеса-Ментен (K_m), що є мірою афінітету ензиму і субстрату, максимальну швидкість метаболізму (V_{max}) та внутрішній кліренс (CL_{int}), тобто величину швидкості метаболізму в умовах кінетики нульового порядку, що є важливим параметром активності ензимів, для реакції гідроксилювання, що каталізується ізоформами цитохрому P450 (1A2, 2A6, 2B6, 2C8, 2C19, 2C9, 2D6, 2E1 та 3A4). Вибір зазначених ізоформ ферменту визначається їх переважною участю в процесах метаболізму більшості лікарських засобів.
- Одержують моделі класифікації субстратів та моделі регіоселективності, тобто здійснюють прогнозування атомів у структурах молекул досліджуваних речовин, що можуть піддаватись метаболічному гідроксилюванню під дією 5-х найважливіших ізоформ цитохрому P450 (1A2, 2C9, 2C19, 2D6, and 3A4), що в основному каталізують процеси мікросомального окиснення лікарських засобів, та обчислити кінетичні параметри для них K_m , V_{max} , CL_{int}). В більшості обчислювальних алгоритмах інгібування активності CYP450 використовуються моделі для ізоформ 1A2, 2C9, 2D6 і 3A4, та два субстрати мікросом печінки людини (HLM) CYP3A4 з використанням мідазоламу та рекомбінантним CYP3A4 з тестостероном як субстратами.
- Встановлюють ймовірність проходження метаболізму для досліджуваних сполук за II фазою – процесу глюкуронування (кон'югації з уридиндифосфатглюкуроновою кислотою) під дією 9-ти ізоформ уридин 5'-дифосфо-глюкуроносультрансферази (UGT1A1, UGT1A3, UGT1A4, UGT1A6, UGT1A8, UGT1A9, UGT1A10, UGT2B7 та UGT2B15). Одержані моделі дозволяють спрогнозувати, які саме ізоформи ензиму будуть каталізувати метаболізм сполук за II фазою.
- За допомогою модуля токсичності здійснюють прогнозування токсичності синтезованих сполук, зокрема:
 - Кардіотоксичність - спорідненості до hERG- кодованих калієві каналів. При цьому оцінюється інгібуючий афінітет кожної сполуки до hERG-кодованих K^+ - каналів, які відповідають за нормальну реполяризацію потенціалу серцевої дії. Закупорка або будь-яке інше порушення цих каналів в клітинах серця може призвести до летальної серцевої токсичності.

- Гепатотоксичність. Програма використовує 5 окремих моделей, що відповідають окремим ферментам, які використовують для діагностики гепатотоксичності (збільшення лужної фосфатази, SGOT, SGPT, LDH, GGT);
- Хронічну канцерогенність і мутагенність. Хронічні моделі канцерогенності і мутагенності у модулі побудовано з використанням інформації з бази даних канцерогенних сполук, які доступні в рамках програми Агентства з охорони навколишнього середовища (Environmental Protection Agency's DSSTox program);
- Хромосомну аберацію – тест, який часто використовується для оцінки *in vitro* генотоксичного потенціалу хімічних речовин і препаратів. Як правило, сполуки розглядаються з і без метаболізуючої системи ссавців, що містить мікросоми печінки, щоб встановити, чи здатні вони викликати структурні хромосомні аберації в культивованих клітинах.
- Максимальні рекомендовані терапевтичні дози;
- Гостра токсичність, спрогнозована для щурів. Модель гострої токсичності для щурів встановлює кількість хімічної речовини, в мг/кг маси тіла, що вводиться перорально, яка спричинятиме летальність у 50% щурів.

Таким чином, поряд із встановленням ефективності взаємодії речовини з потенційними молекулярними мішенями, метаболічна стабільність є одним із основних факторів, що обумовлює можливість подальших досліджень кандидатів у лікарські засоби, зокрема доклінічних, на заключних стадіях їх розробки. Це пояснюється тим, що потенційні лікарські засоби повинні володіти достатньою метаболічною стійкістю в процесі реалізації своєї терапевтичної дії, у тому числі і під час транспорту до ушкодженого органу чи тканини, у хімічно незміненому стані. Низька метаболічна стабільність є одним із факторів, який зумовлює недоцільність подальших досліджень вже синтезованих лікоподібних сполук.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Козакевич Р.Б., Тьортих В.А.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України,
kozakevych@gmail.com

Біосумісні полімери все ширше застосовуються для біомедичних цілей, зокрема при розробці препаратів з контрольованим вивільненням активної речовини та створенні біодеградуючих скафолдів для реконструктивно-відновлювальної хірургії [1]. Значний інтерес в цьому відношенні викликають такі біосумісні полімери, як полігідроксиетилметакрилат (HEMA), хітозан (Chit), желатин (Gel) [2,3].

Роботу присвячено розробці методів синтезу та дослідженню властивостей ряду композитних плівок, створених на основі всіх трьох вказаних полімерів. Для одержання плівок Gel/HEMA у водний розчин желатину додавали HEMA, а для синтезу Gel/HEMA/VA плівок використовували полімер HEMA, що був попередньо оброблений 3-амінопропілтриетоксисиланом та вінілтриетоксисиланом в молярному співвідношенні 1:1 (вміст прекурсорів кремнезему складав 10 мас.%). Плівки желатин-хітозан були одержані на тефлонових підкладках після випаровування розчинника. 3 мас.% розчину хітозану в 1 мас.% оцтової кислоти змішували з 3 мас.% водним розчином желатину при кімнатній температурі. Всі зразки залишали на 24 год без перемішування для усунення повітряних бульбашок із розчинів композитів. Після цього одержані розчини композитів виливали в чашки Петрі 75 мм, та сушили при 70°C протягом 4 год.

Одержані композитні плівки досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1) з використанням приставки порушеного повного відбиття (ATR).

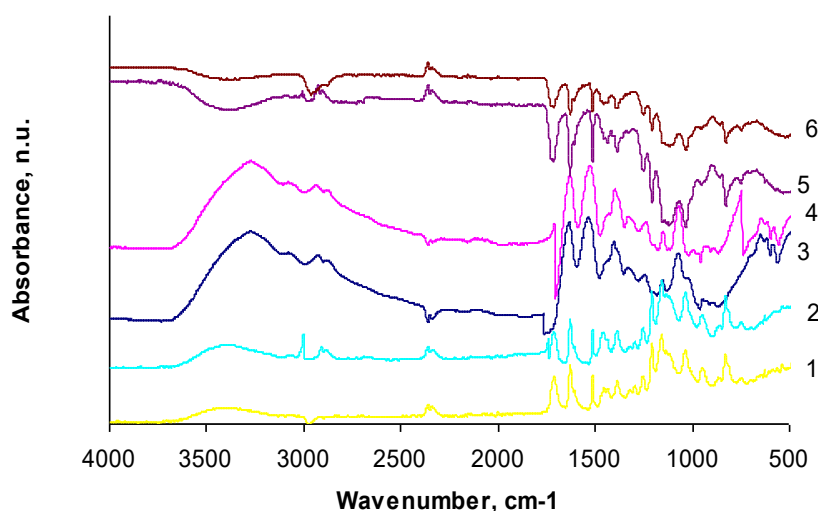


Рис 1. ATR-спектри одержаних композитних плівок: Gel/Chit/HEMA (1), Gel/HEMA (2), Gel/Chit (3), Gel/Chit/NT (4), Gel/HEMA/VA (5) and Gel/Chit/HEMA/VA (6).

В ATR-спектрах полімерних композитних плівок наявні характерні смуги поглинання хітозану і желатину: $3200\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$, що відповідають валетним коливанням О-Н і N-H, $1030\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ - валентним коливанням С-О-С, 1640 cm^{-1} - валентним коливанням С=О. Для хітозану найбільш характеристичними є смуги амідів II і амідів III в інтервалі $1255\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Поглинання при $2920\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ відноситься до валентних коливань С-Н в CH_2 -групах та $2850\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ - до валентних коливань С-Н в CH_3 -групах. Смуги поглинання, що спостерігаються при $1700\text{--}1600$ і $1560\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, відносяться до валентних коливань С=О групи амід I і амід II в желатині. Поглинання близько 1200 і 3450 cm^{-1} типові для коливань амідів III і амідів А, відповідно. Валентні коливання зв'язків С=О, N-H, С-N і деформації Н-N-C зазвичай проявляються в областях амідів I, А, II і III, відповідно. У спектрі полімерних плівок з НЕМА виявлено характерні коливання складних ефірних груп $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ та деформаційні коливання С-Н зв'язків при $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Смуги поглинання при 1079 і 1022 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням С-О в $-\text{O}-\text{CH}_2-$ групах та -ОН груп, відповідно. Характерними смугами для НЕМА є коливання $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ груп поблизу 1740 cm^{-1} , валентні коливання С-Н в $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ групі при 1640 cm^{-1} , а також деформаційні коливання С-Н в області 1457 cm^{-1} [4].

Для визначення впливу складових полімерів на фізико-хімічні характеристики одержаних полімерних плівок були досліджені процеси водопоглинання. Водопоглинання матеріалів досліджували в умовах витримки композитних плівок у воді.

Таблиця. Ступінь набухання одержаних композитних полімерних плівок у воді.

Зразок	Ступінь набухання, %
Gel/HEMA	208
Gel/HEMA/VA	263
Gel/Chit	2235
Gel/Chit/NT	2044
Gel/Chit/HEMA	1453
Gel/Chit/HEMA/VA	1324

Дані, що характеризують водопоглинання полімерних композитів, представлені в таблиці. Введення НЕМА в полімерну композицію знизило ступінь поглинання води. У

порівнянні з композицією на основі желатину, плівки на основі хітозану мали більш високу ступінь набухання. Додаткове зшивання полімеру НЕМА органосилоксановою складовою незначно знижує набухання матеріалів. Найбільш високий ступінь поглинання води був відмічений для плівок Gel/Chit, а найнижчий мав композит Gel/HEMA.

СЕМ-мікрофотографії одержаних композитних матеріалів представлено на рис. 2.

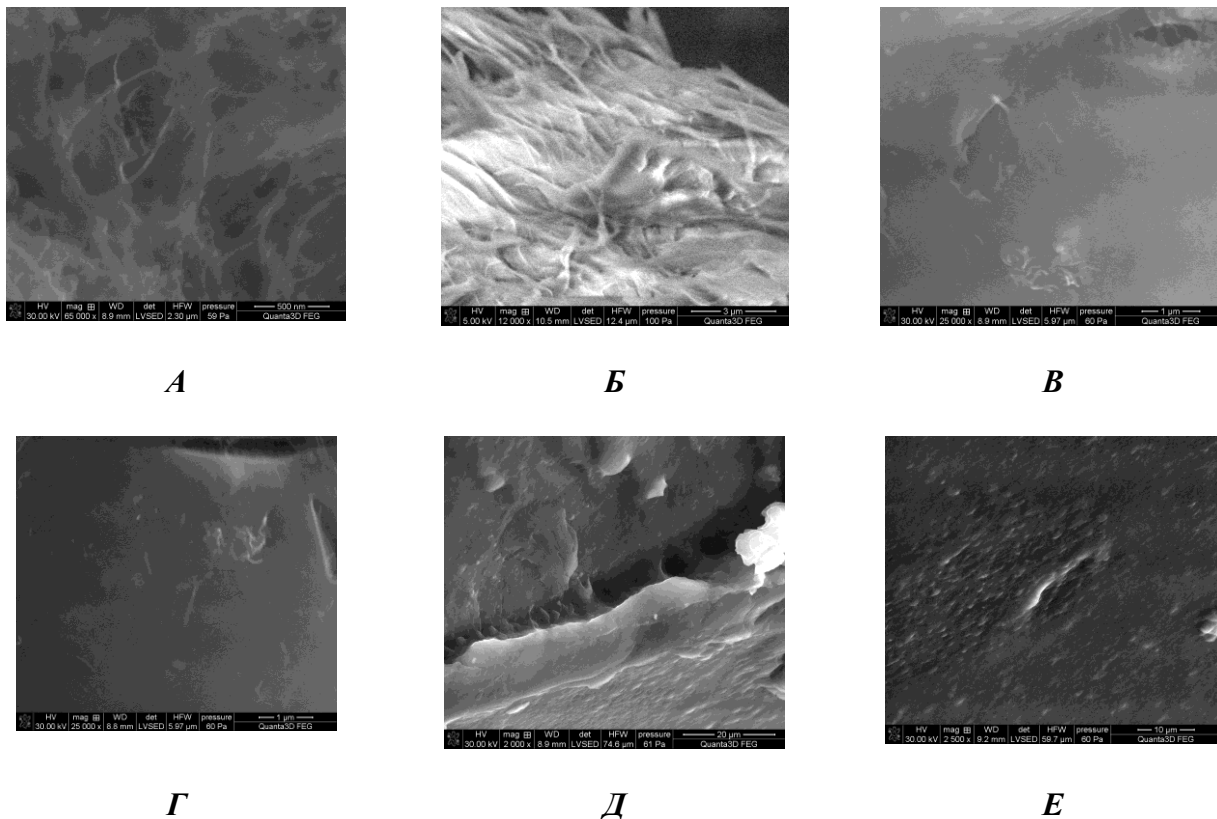


Рис. 2. СЕМ-зображення одержаних композитних плівок Gel/Chit/NT (А), Gel/Chit (Б), Gel/HEMA (В), Gel/HEMA/VA (Г), Gel/Chit/HEMA (Д), Gel/Chit/HEMA/VA (Е)

Вплив складу композиційних плівок на вивільнення активної речовини визначали за результатами десорбції природного антиоксиданту Еноксил [5] у водне середовище. Завантаження антиоксиданту в композитні плівки проводили шляхом змішування 0,5 г сухих плівок з 3 мл розчину Еноксилу (33,0 мг/мл). Після просочення протягом 24 год полімерні плівки сушили при 80° С протягом 2 год. Вимивання Еноксилу проводилися відповідно до стандартів Фармакопеї України на приладі з кошиком для розчинення твердих лікарських форм. Як середовище розчинення, використовувалася вода об'ємом 500 мл при 37°С. Швидкість обертання кошика становила 100 об/хв. Відбір проб здійснювався з ділянки посередині між поверхнею розчинника і верхньою частиною кошика на відстані не ближче 10 мм від стінки судини. Відібраний обсяг рідини компенсувався додаванням такого ж об'єму розчинника.

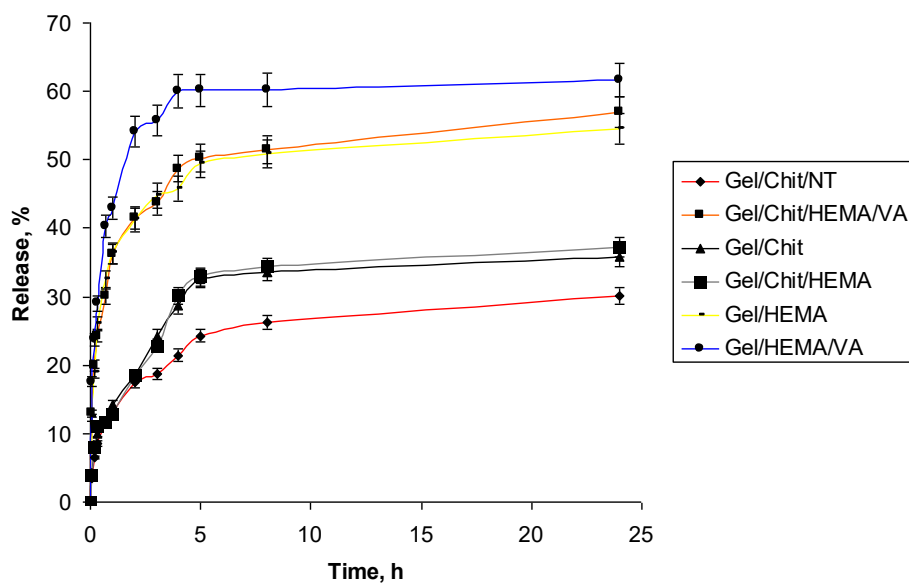


Рис. 3. Кінетичні криві вивільнення Еноксилу з одержаних композитних полімерних плівок.

Аналіз профілів показав, що початкова швидкість вивільнення Еноксилу була вищою для плівок Gel/HEMA/VA, Gel/HEMA та Gel/Chit/HEMA/VA. Але через 1 год швидкість вивільнення для плівки Gel/HEMA/VA збільшується. Десорбція активної речовини з плівок Gel/Chit/HEMA, Gel/Chit та Gel/Chit/NT виявилася ускладненою завдяки набухання полімерної матриці під час контакту з середовищем вивільнення, що, безсумнівно, ускладнює дифузію як розчинника, так і адсорбата. Криві вивільнення з Gel/Chit/HEMA та Gel/Chit плівок представлено на рис. 3. Виявлено, що протягом 5 год тесту відбувається 30% вивільнення активної речовини, а для Gel/Chit/NT плівки на цей час кількість вивільненого Еноксилу склала 20% мас.

Отже, обрані полімери можуть бути використані для доставки активних речовин при виготовленні антибактеріальних препаратів місцевої дії, а варіювання їхніми фізико-хімічними властивостями дозволяє контролювати швидкість вивільнення активного компонента.

1. D.D.L. Chung, Composite materials for biomedical applications. // In: Composite Materials. Engineering Materials and Processes. 2003, Springer, London.

2. L. Ferreira, M.M. Vidal, M.H. Gil, Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery systems at different pH values // International Journal of Pharmaceutics, 2000, V.194, N 2, P. 169-180.

3. Р.Б. Козакевич, Ю.М. Больбух, В.А. Тьортих, Десорбція диклофенаку натрію з композитів кремнезем-хітозан // Фармацевтичний журнал. – 2009 – №3. – С. 103-111.

4. Yu. Bolbukh, V. Tertykh, P. Klonos, P. Pissis, DSC study of polyhydroxyethyl methacrylate filled with modified silicas. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012, V.108, N3, P.1111-1119.

5. T. Lupașcu, A. Gonța, Studies on antioxidant activity of compound Enoxil and its related forms // Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. - 2011, V.6, N2, P.58-64.

ЦИНКОВАЯ СОЛЬ DL-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Манчик Е.А., Лопатик Д.В.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

aminoacid@ifoch.bas-net.by

Цинк необходим для здорового функционирования всех клеток млекопитающих. Он содержится в разных органах и тканях и играет важную роль в физиологических и патологических процессах. Наибольшая концентрация цинка имеется в костях, зубах, волосах, коже, печени, мышцах, семенниках. Цинк служит составной частью более 80 ферментов в организме человека, он необходим для образования эритроцитов и других форменных элементов крови. Дневная потребность в цинке для детей 10-13 лет составляет 15 мг, для взрослого человека – 20 мг, для женщин в период беременности и лактации – до 25 мг. Дефицит цинка может проявиться в организме нарушением и замедлением роста костей, патологическими изменениями кожи. Недостаток этого микроэлемента вызывает умственную отсталость, плохое заживление ран, ухудшение зрения, генетические дефекты и снижает иммунитет. Последствиями недостатка цинка в организме могут быть шизофрения и другие психические расстройства, диабет, аденома простаты, катаракта, болезни сердца, повреждение мозга и нервной системы, нарушения функций иммунной системы, плохое пищеварение, язвы, пищевые аллергии, накопление токсичных металлов, плохое заживление ран, остеопороз, кожные болезни, усталость, потеря аппетита, нарушения слуха, расстройства питания и множество симптомов дисбаланса сахара в крови [1-2].

Цинк быстро выводится из организма при стрессе (физическом, эмоциональном или химическом), а также под действием ядовитых металлов, пестицидов и других загрязнений окружающей среды. В процессе старения в желудке не выделяется достаточного количества кислоты, необходимой для поглощения этого минерала.

Для удовлетворения потребности в цинке организма необходимо употреблять этот микроэлемент с пищей в максимально биологически доступной форме. Цинк в физиологических условиях существует в растворе в виде гидратированного иона Zn^{2+} , который вследствие наличия у него заряда и высокой гидрофильности не способен проходить непосредственно через липидные слои биологических мембран. В этой связи в научной литературе рассматривается роль различных соединений-переносчиков и агентов-хелаторов в трансмембранном переносе цинка. Хелатные комплексы цинка (аспарагинат, глюконат, гистидинат, дипиколинат и пр.) обладают повышенной биоусвояемостью, что определяет их применение для лечения и профилактики многих заболеваний, вызываемых дефицитом цинка в организме. Растворимые органические вещества такие, как amino- и гидроксикислоты облегчают всасывание цинка. Цинк является усилителем иммунитета и целителем ран [3].

Лекарственные средства на основе аминокислот в различных сочетаниях с витаминами и микроэлементами прочно вошли в медицинскую практику и широко используются для профилактики и лечения многих патологических состояний. Скрининг соединений цинка, перспективных для использования в медицинской и ветеринарной практике, показал, что одним из наиболее перспективных соединений такого рода является цинка диаспартат. Характерной особенностью аспарагиновой кислоты является способность повышать перенос катионов металлов через мембраны.

Выпускаемый в Болгарии препарат «Оксирич», содержит в одной таблетке 50 мг цинка ди-DL-аспартата, эквивалентного 9,8 мг двухвалентного цинка. Препарат предназначен для восполнения в организме дефицита цинка. Показания для применения: хроническая легочная недостаточность, легочные заболевания, иммунодефицитные состояния, вяло заживающие раны, энтеропатический акродермит и др.

Имеется ряд патентов на получение цинка диаспартата, предназначенного для медицинских целей [4-6]. В странах СНГ производство аналогичных препаратов отсутствует.

В Республике Беларусь практически единственными доступными препаратами являются цинка сульфат и цинка оксид, предназначенными для фармацевтических целей – глазные капли и цинковая мазь.

Целью исследования был синтез цинка ди-DL-аспартата, получение на его основе нового лекарственного средства и изучение возможности его применения для профилактики и лечения дефицита цинка. Производство цинка аспартата позволит использовать его вместо неорганических цинксодержащих средств в производстве витаминных препаратов, а также в медицинской и косметической промышленности.

Разработан способ получения цинка диаспартата путем взаимодействия цинка оксида и DL-аспарагиновой кислоты в водном растворе. В процессе разработки откорректированы технологические параметры синтеза, выделения и сушки цинка диаспартата.

В зависимости от условий сушки получаемая по разработанной технологии субстанция цинка диаспартата может представлять собой безводный продукт, моногидрат или дигидрат. Было установлено, что наиболее стабильным продуктом при хранении является дигидрат синтезированного продукта, получаемый в условиях сушки при температуре 50-60° С.

Было выявлено, что хранение в обычных условиях в течение 4-5 лет практически не вызывает изменений в показателях субстанции.

Разработана и валидирована методика количественного определения основного вещества методом комплексонометрического титрования. Для целей контроля качества субстанции цинка диаспарта осуществлена валидация методики определения контроля качества субстанции методом ТСХ.

Разработана и зарегистрирована фармакопейная статья производителя «Субстанция цинка диаспартат». Нарботана субстанция, удовлетворяющая установленным требованиям для конкретного применения по назначению.

Ведется разработка и планируется внедрение в фармацевтическую промышленность РБ нового лекарственного средства «Тауцин» (комбинация цинковой соли аспарагиновой кислоты и таурина). Средство предназначено для применения в онкологии, гастроэнтерологии, дерматологии и пульмонологии. «Тауцин» –цитопротектор и корректор метаболизма эпителиальных тканей.

Очевидно, что принципиально возможно создание композиции, сочетающей в себе положительные эффекты поступления в организм цинка и таурина. Использование органической соли цинка в комбинации с таурином будет способно оказывать выраженное терапевтическое действие при поражениях эпителиальных тканей, в которых наиболее активно развиваются процессы активации свободно-радикального окисления, нарушается регуляция синтеза нуклеиновых кислот и белка.

Проведенные сотрудниками Гродненского медицинского университета исследования показали, что комбинации цинка с таурином обладают выраженным метаболическим действием.

1. Горбачев В.В., Горбачева В.Н. Витамины, микро- и макроэлементы. – Минск: Книжный мир, 2002. – С. 403-411.

2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Оникс. 21 век. Мир, 2004. – С. 109-113.

3. Аткинс Р. Биодобавки доктора Аткинса. –М.: Рипол Классик, 2000.–С.147-152.

4. Способ получения цинка диаспарагината кристаллогидрата: пат. 106736 В1.Румыния. / Nutiu R. [et all].– Опубл. 30.06.1993.

5. Способ получения аспарагината цинка: пат. 166086. Польша. / Konarski J. [et all].– Опубл. 31.03.1995.

6. Цинксодержащая композиция для лечения простуды: пат.2306109 А. Великобритания. / Wright J.– Опубл.07.02.1997.

ДИЗАЙН КОМБІНАТОРНОЇ БІБЛІОТЕКИ ПОХІДНИХ 5-(1,3-БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)-2-ФУРИЛМЕТИЛЕНУ ТА ПРОТИПУХЛИННІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

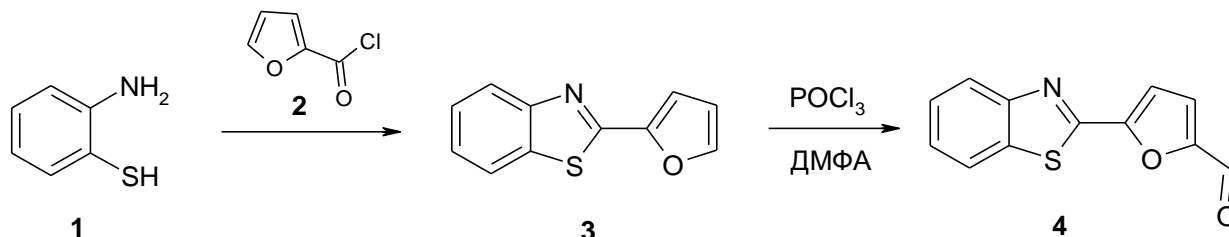
Матійчук Ю.Е.¹, Горак Ю.І.², Чабан Т.І.¹, Огурцов В.В.¹, Матійчук В.С.²

¹Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

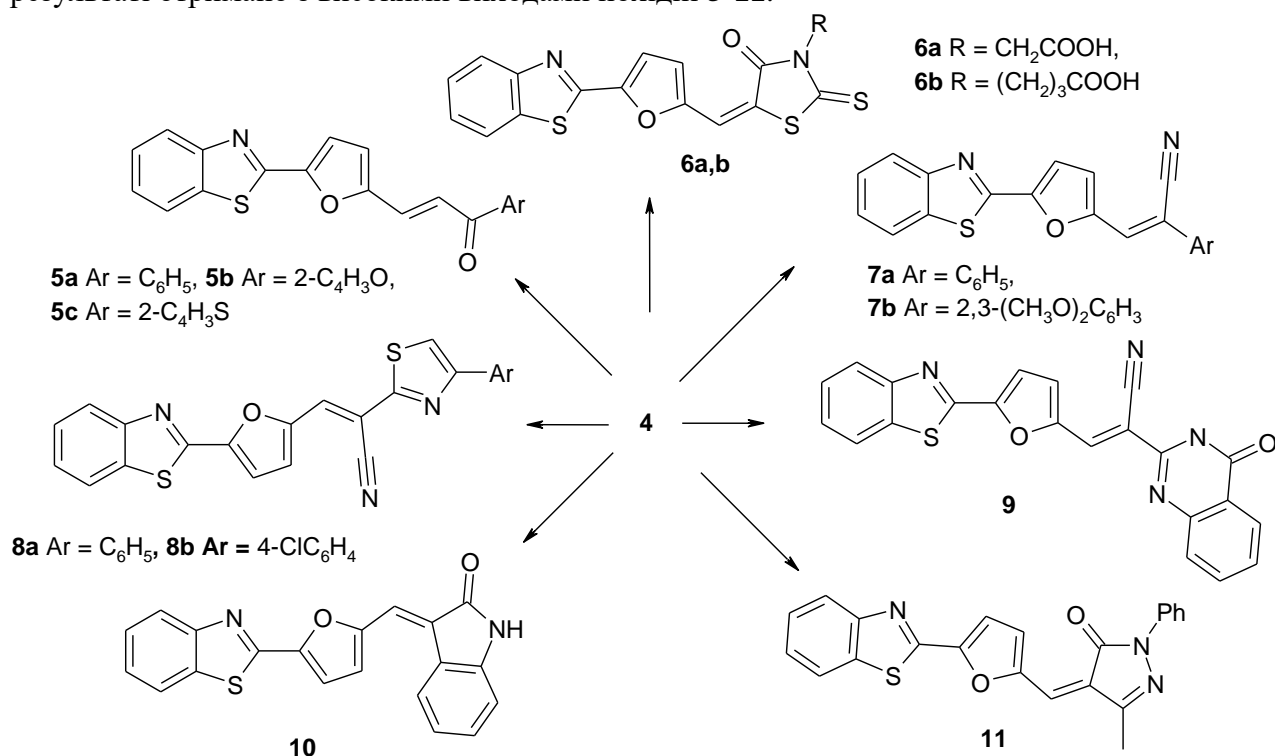
²Львівський національний університет імені Івана Франка

yu_matiichuk@ukr.net

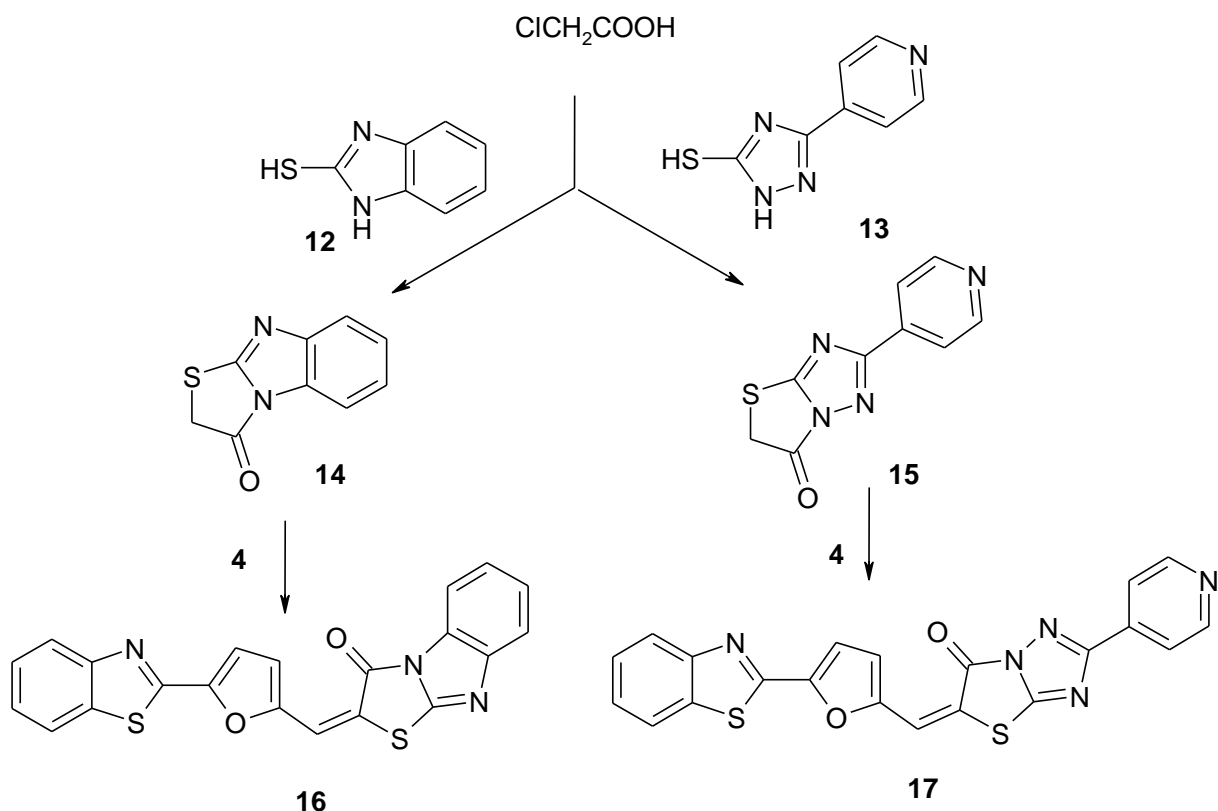
Здійснено дизайн комбінаторної бібліотеки похідних 5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-фурилметилєну з використанням як вихідного реагенту 5-бензотіазол-2-ілфуран-2-карбальдегіду **4**. Його синтезовано формілюванням 2-фуран-2-ілбензотіазолу **3**, який отримано взаємодією 2-фуроїлхлориду **2** з 2-меркаптоаніліном **1**.



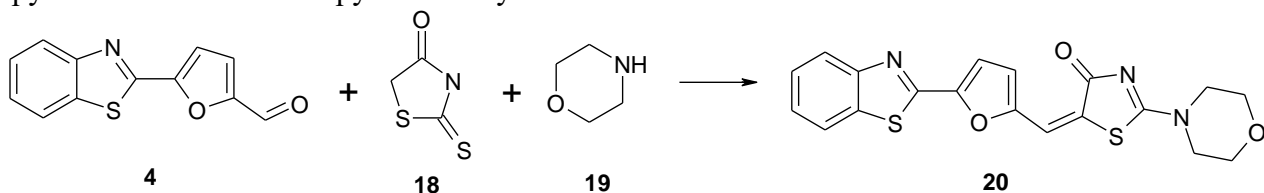
Альдегід **4** вивчено у реакціях з ацетофеноном і його гетероциклічними аналогами та різноманітними метиленактивними сполуками – похідними 4-тіазолідоу, нітрилами арилоцтових кислот, (4-оксо-3,4-дигідрохіназолін-2-іл)ацетонітрилом, (4-арилтіазол-2-іл)-ацетонітрилом, 1,3-дигідроіндол-2-оном і 5-метил-2-феніл-2,4-дигідропіразол-3-оном. У результаті отримано з високими виходами похідні **5-11**.



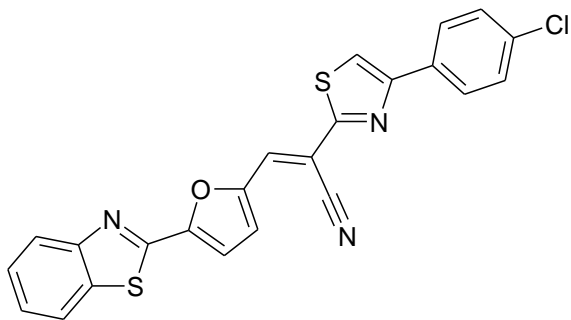
Вивчались також і мультикомпонентні реакції за участю альдегіду **4**. Зокрема, при його взаємодії з 2-хлороцтовою кислотою та меркаптобензімідазолом **12** або 5-піридил-4-іл-2H [1,2,4]триазол-3-тіолом **13** відбувається на першій стадії замикання тіазолідонового циклу з утворенням сполук **14** і **15** з наступною спонтановою конденсацією Кньюенагеля. Продуктами зазначеного перетворення є полігетероциклічні сполуки **16** і **17**.



Встановлено, що при взаємодії альдегіду **4** з роданіном **18** та морфоліном **19** відбувається нуклеофільне заміщення тіольної групи з одночасною конденсацією альдегідної групи **4** з метиленою групою сполуки **18**.



У рамках міжнародної наукової програми Національного інституту здоров'я США – DTP (Developmental Therapeutic Program) Національного інституту раку (Бетезда, Меріленд, США) для сполук **6-11**, **16**, **17**, **20** вивчено протипухлинну активність на 60 лініях злоякісних клітин, при дії речовини в концентрації 10^{-5} моль/л. Кількісним критерієм активності сполук був розрахований відсоток росту клітин ліній раку (GP, %) у порівнянні з контролем. Встановлено, що досліджувані сполуки проявили протиракову активність різного рівня зі значеннями 71.76 – 105.82%. За результатами прескринінгу сполуку **8b** відібрано для другого етапу досліджень, що полягав у тестуванні в градієнті концентрацій (100μM, 10μM, 1μM, 0.1μM та 0.01μM). Його результати наведено нижче.



MG-MID $\log \text{GI}_{50} = -4.71$;

HOP-92 (Недрібноклітинний рак легень) $\text{GI}_{50} = 0.394\mu\text{M}$;

LOX IMVI (Меланома) $\text{GI}_{50} = 0.471\mu\text{M}$;

UACC-62 (Меланома) $\text{GI}_{50} = 0.314\mu\text{M}$;

SAKI-1 (Рак нирок) $\text{GI}_{50} = 0.496\mu\text{M}$;

PC-3 (Рак простати) $\text{GI}_{50} = 0.729\mu\text{M}$

СИНТЕЗ І ВИВЧЕННЯ ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ 1,3-ОКСАЗОЛУ - НОВИХ ІНГІБІТОРІВ ФУРИНУ

Осадчук Т.В.¹, Кібіреєв В.К.^{1,2}, Шибишин О.В.,¹

Велігіна Є.С.¹, Абдурахманова Е.Р.¹, Броварець В.С.¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря,

НАН України, osadchuk@bpci.kiev.ua

²Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України

Протеолітичний ензим фурин розглядають як перспективну мішень для синтезу відповідних інгібіторів та створення на їх основі сучасних лікарських препаратів [1]. За останні роки встановлено різні класи сполук, які здатні інактивувати фурин [2]. Пошук потенційних інгібіторів ензиму серед низькомолекулярних сполук непептидної природи є важливим напрямком цих досліджень, оскільки зазначені речовини мають підвищену метаболічну стабільність і кращу проникність у клітини.

Раніше ми дослідили інгібіторний ефект похідних таких азолів, як тіазол та піразол і встановили, що в умовах експерименту вони гальмували активність фурину на 26-98% [3]. Доцільно було вивчити похідні інших азагетероциклів, наприклад, оксазолу, які є біологічно активними речовинами і привертають увагу з синтетичної, лікарської та фармацевтичної точок зору [4]. Для створення нових біорегуляторів часто здійснюють структурні модифікації вихідних речовин, вводячи в них різні фармакофорні групи. Однією з таких груп є ліпофільний позитивнозаряджений іон трифенілфосфонію (ТФФ) [5].

Метою даної роботи є розробка, синтез та оцінка 1,3-оксазол-4-ілтрифенілфосфонієвих солей як нових інгібіторів фурину.

ТФФ-похідні оксазолу синтезували відомими методами [6]. Зокрема, реакція бензамідів з трихлорацетальдегідом давала спочатку відповідні N-(2,2,2-трихлор-1-гідроксіетил)-бензаміди, які після обробки тіонілхлоридом перетворювалися в N-1,2,2,2-тетрахлороетилбензаміди (Рис., сполуки **A**). При нагріванні цих похідних до 70-80 ° С з трифенілфосфіном в бензолі були одержані хлориди фосфонію **B**, які після реакції з надлишком NaSH перетворювалися в бетаїни **1–5**, що легко давали різноманітні 5-заміщені оксазоли. Структура одержаних фосфонієвих солей доведена за допомогою даних ¹H та ³¹P ЯМР, ІЧ-спектроскопії, хромато-маспектрометрії та елементного аналізу.

Інгібіторну активність одержаних похідних 1,3-оксазолу визначали, витримуючи відповідну сполуку з розчином фурину, що містив 0,25 одиниці активності ензиму, на протязі 1 год при 37 °С з флуорогенним субстратом Boc-Arg-Val-Arg-Arg-AMC в буфері pH 7,3, як це наведено у роботі [7]. Загальний об'єм проби становив 150 мкл. Реакцію зупиняли додаванням 2 мл EDTA (вихідна концентрація 5 мМ), і відносну флуоресценцію вимірювали на спектрофлуориметрі PTI Quanta Master 40 (Канада) при збудженні 380 нм та емісії 460 нм. Константи Міхаеліса визначали за допомогою графіків Лайнвівера-Берка з трьох незалежних експериментів. Аналіз даних і побудову графіків здійснювали з використанням програмного забезпечення Origin Professional 8.0 (OriginLab).

Результати попереднього скринінгу показали, що антифуринова активність ТФФ-похідних оксазолу залежить від хімічної природи замісників, які знаходяться у С2- та С5-положеннях оксазольного циклу. В наведених експериментальних умовах синтезовані сполуки інгібували ензим на 15-95%. Для ряду активних похідних ми визначили (з графіків подвійних обернених величин) константи інгібування (K_i) і встановили, що найбільш активними інгібіторами ($K_i = 1,57\text{--}1,64$ мкМ) є солі фосфонію, які містять електроноакцепторні замісники в С2-положенні оксазолу (4-хлорофеніл- або 2,4-дихлорофеніл-), а в С5-положенні мають донорні групи (CH₃S- або H₂N-NH-).

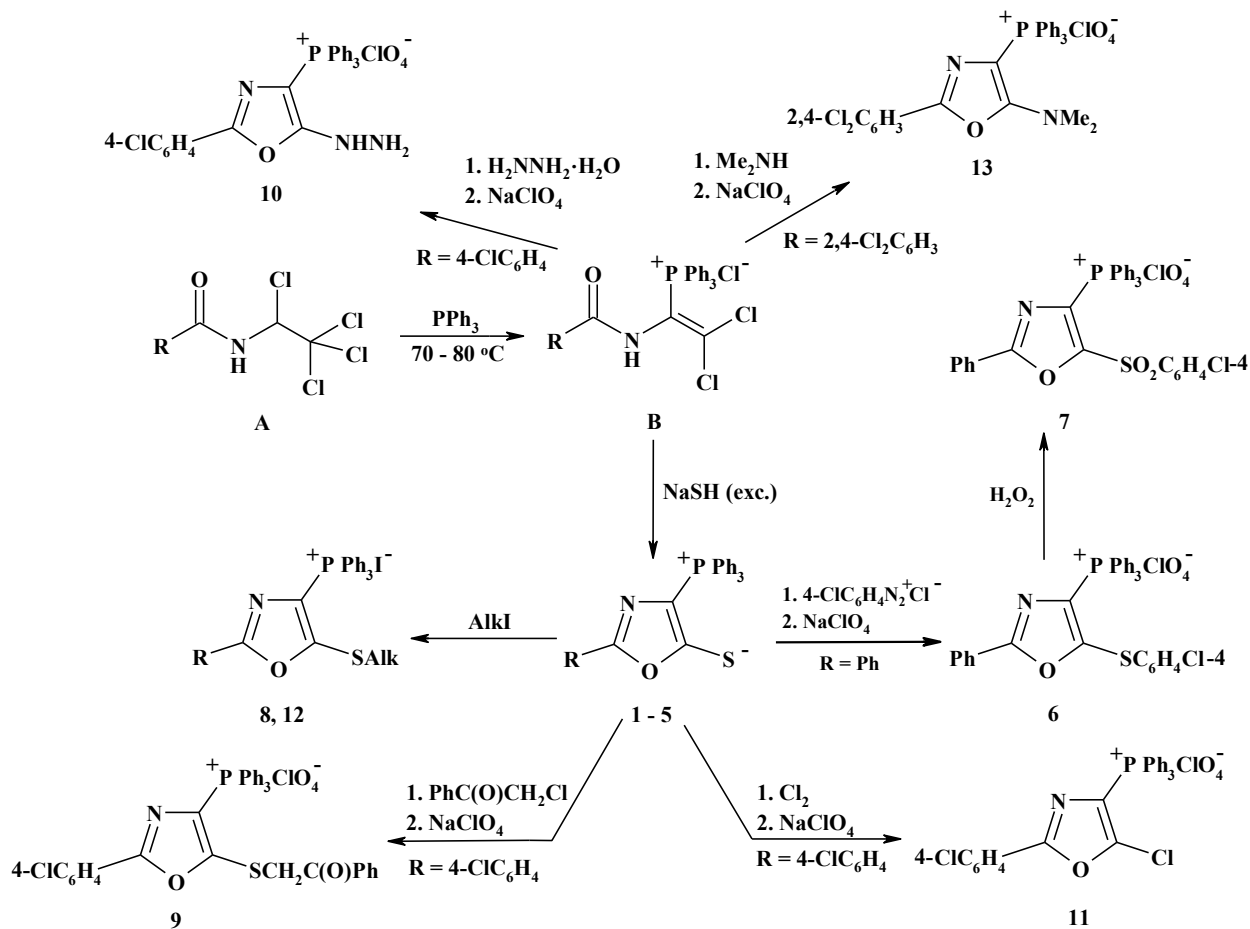
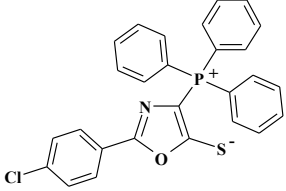
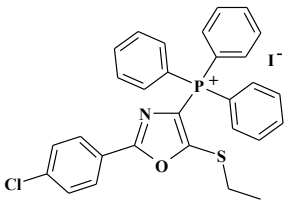
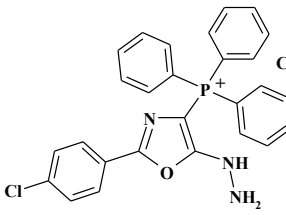
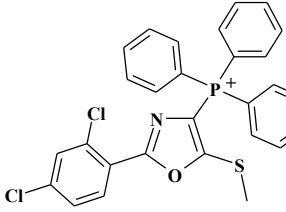


Рисунок - Синтез [2-R-4-(трифенілфосфоній)-1,3-оксазол-5-іл] сульфанидів (**1-5**) та 1,3-оксазол-4-іл-трифенілфосфонієвих солей (**6-13**)

З наведених в таблиці даних видно, що найбільш активна сполука **12** є конкурентним інгібітором фурину. Оскільки позитивно заряджена трифенілфосфонієва група дуже громіздка, то мало ймовірно, що вона може розміститися в кишені активного центру фурину. Можна припустити, що в цю кишеню попадає плоска незаряджена 2,4-дихлорофенільна група, і саме це обумовлює конкурентне інгібування ферменту. Бетаїн **4** взаємодіє з фурином за механізмом неконкурентного інгібування. Трифенілфосфонієві солі, що містять в С2-положенні оксазолу *n*-хлорофенільну групу, а в положенні С5 групу EtS- (сполука **8**) або H₂N-NH- (сполука **10**), інактивують фурин за механізмом змішаного інгібування (Таблиця).

Таким чином, в результаті проведеної роботи були синтезовані трифенілфосфонієві похідні 1,3-оксазолу та знайдено, що вони є новим класом непептидних інгібіторів фурину, які в залежності від своєї будови інактивують ензим за механізмами конкурентного, неконкурентного або змішаного інгібування.

Таблиця - Будова та властивості 4-трифенілфосфонієвих солей
1,3-оксазолу як інгібіторів фурину

Номер сполуки	Формула сполуки	Інгібування фурину, %	K_i , мкМ	Механізм інгібування
4		90,7	2,25	Неконкурентний
8		85,2	3,04	Змішаний
10		86,2	1,64	Змішаний
12		95,1	1,57	Конкурентний

1. Thomas G. Furin at the cutting edge: from protein traffic to embryogenesis and disease. // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. – 2002. – 3, № 10. – С. 753-766.

2. Кибирев В.К., Осадчук Т.В. Структура и свойства ингибиторов пропротеинконвертаз. // Укр. біохім. журн. - 2012. – 84, № 2. – С. 5-29.

3. Кибирев В.К., Осадчук Т.В., Вадзюк О.Б., Шаблыкин О.В. Козаченко А.П., Чумаченко С.А., Попильниченко С.В., Броварец В.С. Исследование производных 5-амино-4-ациламино-1H-пиразола в качестве ингибиторов фурина. // Укр. біохім. журн. - 2011. – 83, № 1. – С. 30-37.

4. Joshi S., Bisht A.S., Juyal D. Systematic scientific study of 1,3-oxazole derivatives as a useful lead for pharmaceuticals: A review. // The Pharma Innov. J. - 2017. – 6, № 1. – P.109-117.

5. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M., Kalyanaraman B. Mitochondria-targeted triphenylphosphonium-based compounds: Syntheses, mechanisms of action, and therapeutic and diagnostic application. // Chem. Rev. – 2017. - 117, №15. - P. 10043-10120.

6. Holovchenko O.V., Naumenko A., Vydzhak R.M., Abdurakhmanova E.R., Prostota Ya., Kachkovsky O.D. and Brovarets V.S. Electronic and spectral properties of phosphonium ylides-betaines, derivatives of 2-oxazoline-5-one with conjugated and nonconjugated substituents. // Eur. Chem. Bull. – 2017. – 6, № 9. - P. 380-392.

7. Kibirev V.K., Osadchuk T.V., Kozachenko O.P., Kholodovych V., Fedoryak O.D., Brovarets V.S. Synthesis, biological evaluation and docking of novel bisamidinohydrazones as non-peptide inhibitors of furin. // Ukr Biochem J. - 2015. - 87, № 1. - P. 55-63.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИПУХЛИННОЇ АКТИВНОСТІ ПОХІДНИХ 1,3-ТІАЗОЛУ

Синенко В. О., Сливчук С.Р., Броварець В. С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України

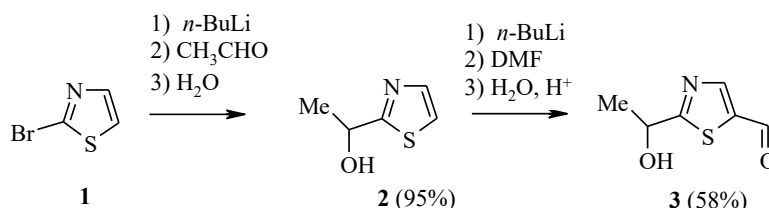
brovarets@bpci.kiev.ua

Синтез нових низькомолекулярних синтонів гетероциклічної природи є актуальним завданням сучасної органічної та біоорганічної хімії. Це в повній мірі відноситься і до похідних 1,3-тіазолу, що викликано широким спектром біологічної активності як природних, так і синтетичних сполук на його основі. Особлива увага на сьогоднішній день приділяється отриманню поліфункціональних 1,3-тіазолів, які можуть бути використані для подальшої модифікації з метою отримання бібліотек для скринінгу і пошуку серед них біологічно активних сполук.

Нами розроблено препаративні методи синтезу невідомих раніше 2,5- та 2,4-дифункціоналізованих 1,3-тіазолів з використанням літіюючих агентів [1-3], а також проведено модифікацію отриманих сполук фармакоформними замісниками з метою пошуку нових біорегуляторів [4,5].

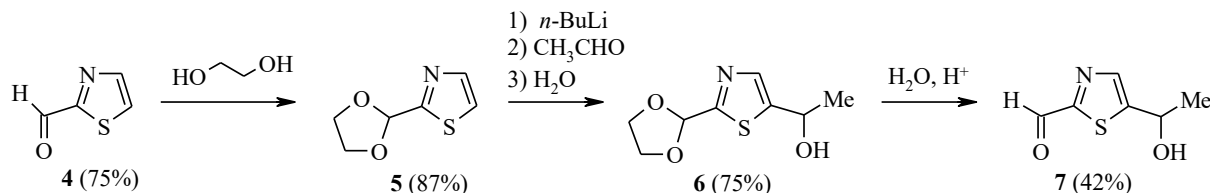
В якості вихідного реагенту був використаний комерційно доступний 2-бромо-1,3-тіазол **1**. Відомо, що він реагує з *n*-бутиллітієм, утворюючи 2-тіазолілітій, який легко взаємодіє з різними електрофілами. До таких реагентів відносяться альдегіди і диметилформамід. Так, при послідовній обробці тіазолу **1** *n*-бутиллітієм і ацетальдегідом було отримано сполуку **2** з високим виходом. Для додаткової функціоналізації 1,3-тіазольного кільця продукт **2** обробляли *n*-бутиллітієм з подальшим додаванням ДМФА. В результаті було отримано невідомий раніше альдегід **3** [1] (схема 1).

Схема 1



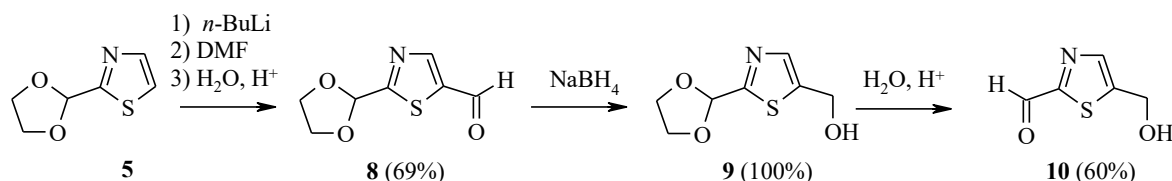
Для отримання ізомерного альдегіду **7** було проведено ланцюг перетворень **4** → **5** → **6** → **7**, представлений на схемі 2. Спочатку отримували відому сполуку **5**, яка здатна селективно реагувати з *n*-бутиллітієм, утворюючи 5-літійпохідне 1,3-тіазолу. Нами вперше показано [1], що це літійпохідне при взаємодії з ацетальдегідом дає вторинний спирт **6**. Сполука **6** в результаті гідролізу в присутності *n*-толуолсульфокислоти була перетворена в альдегід **7** [1], який є структурними ізомером сполуки **3**.

Схема 2



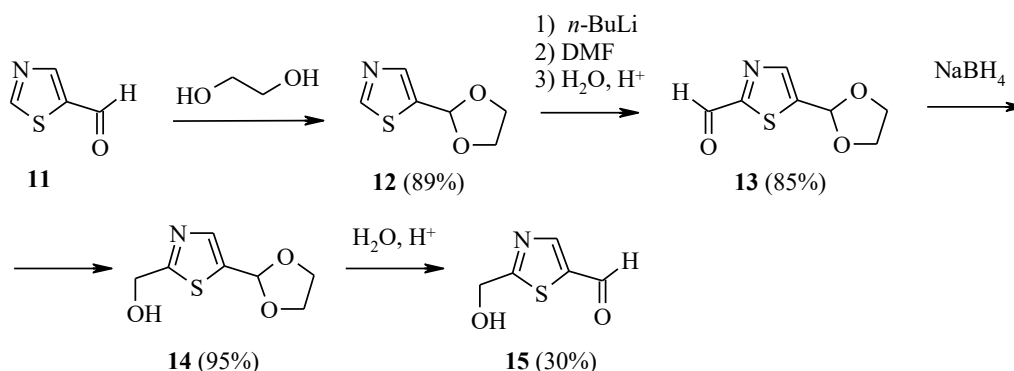
Для введення гідроксиметильного замісника в положення 5 тіазольного циклу було використано тіазол **5**, який внаслідок ланцюга реакцій **5** → **8** → **9** був перетворений в 5-(гідроксиметил)-1,3-тіазол-2-карбальдегід **10** [1] (схема 3).

Схема 3



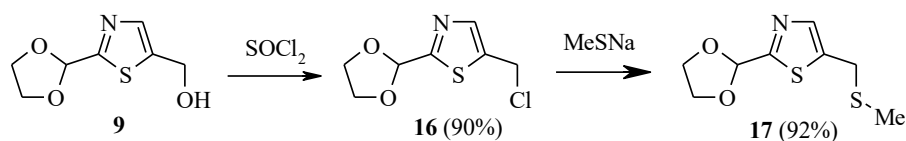
За аналогічною схемою, виходячи з доступного 1,3-тіазол-5-карбальдегіду **11** в результаті ланцюга перетворень **11** → **12** → **13** → **14** → **15** (схема 4) було отримано 2-(гідроксиметил)-1,3-тіазол-5-карбальдегід **15**, який є структурним ізомером альдегіду **10** [1].

Схема 4



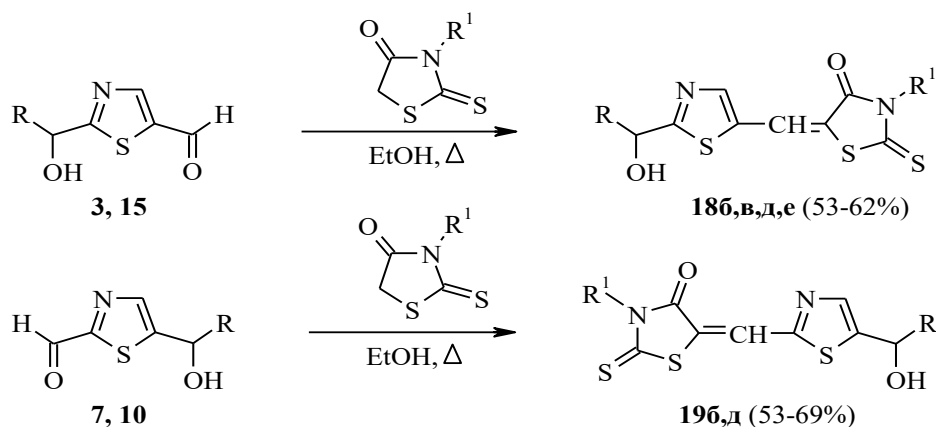
Для синтезу хлорометильного похідного **16** ми використали 5-гідроксиметил-2-(1,3-діоксолан-2-іл)-1,3-тіазол **9**. Взаємодію сполук **9** з тіонілхлоридом проводили в дихлорометані при 5 °С, сполука **16** після очистки за допомогою колонкової хроматографії отримана у вигляді оливи з виходом 90%. 2-(1,3-Діоксолан-2-іл)-5-(хлорометил)-1,3-тіазол **16** було введено в реакцію з метилтіолятом натрію, в результаті чого було отримано сполуку **17** [2] (схема 5).

Схема 5



Сполуки **18**, **19** [4] (схема 6) були отримані при нагріванні альдегідів **3**, **7**, **10**, **15** з N-заміщеними роданінами в етанолі в присутності 2-аміноетанолу. Їх склад і будову підтверджено за допомогою елементного аналізу і спектральних даних. В спектрах ІЧ відсутня смуга поглинання альдегідної групи і з'являється смуга поглинання карбонільної групи роданінового фрагмента в області 1701-1714 cm^{-1} . Спектри сполук **18в,е** що містять залишки пропіонової кислоти, проявляються у вигляді широких смуг з плечем. В спектрах ЯМР ^1H роданінів **18**, **19** присутні сигнали протона зв'язку $\text{CH}=\text{C}$ в області 8.01-8.34 м. ч. Ці дані, а також спектри ЯМР ^{13}C свідчать про те, що взаємодія роданінів з альдегідами **3**, **7**, **10**, **15** протікає стереоселективно, та утворюється один з можливих просторових ізомерів.

Схема 6



R = H (**10**, **15**, **18б,в**, **57б**), Me (**3**, **7**, **18д,е**, **19д**);
R¹ = CH₂Ph (**18б,д**, **19б,д**), CH₂CH₂COOH (**18в,е**)

Протиракову активність синтезованих сполук вивчали у рамках міжнародної наукової програми у Національному інституті раку США (National Cancer Institute, Bethesda, Maryland, USA) на 60 лініях ракових клітин – представників лейкемії, меланоми, раку легень, товстої кишки, мозку, нирок, простати і грудей. Скринінгові дослідження проводились при дії речовини в концентрації 10 мкмоль/л і визначенні відсотку росту клітин в порівнянні з контролем.

Результати скринінгу показали, що тiazоли **8**, **9**, **10** та **17** не проявили виразної протиракової активності, їх середня мітотична активність на 60 лініях ракових клітин становила 100.35 - 104.61%

Проте, при дослідженні синтезованих нами тiazолвмісних сполук, які містять в своєму складі роданіновий фрагмент, були виявлені речовини зі значною мітотичною активністю. Так, сполука **18б**, яка містить в положенні 2 тiazольного кільця гідроксиметильну групу, а в положенні 3 роданінового кільця бензильний замісник, показала середню мітотичну активність 92.96%, найбільш чутливими виявились клітини раку молочної залози MDA-MB-468 ($GI = 45.98\%$) та клітини недрібноклітинного раку легень NCI-H522 ($GI = 52.04\%$). Сполука **18в**, яка на відміну від сполуки **18б**, в положенні 3 роданінового кільця містить залишок пропанової кислоти, не проявила високої протиракової активності. Сполука **18д** містить в положенні 2 тiazольного кільця 1-гідроксиетильну групу і являється гомологом речовини **18б**, виявилася активною і майже повністю ($GI = 5.34\%$) пригнічує ріст клітин недрібноклітинного раку легень лінії NCI-H522. 3-(5-{[2-(1-Гідроксиетил)-1,3-тiazол-5-іл]метиліден}-4-оксо-2-сульфаніліден-1,3-тiazолідин-3-іл)пропанова кислота **18е**, так як і гомологічна їй сполука **18в**, не проявила виразної протиракової активності. 3-Бензил-5-{[5-(гідроксиметил)-1,3-тiazол-2-іл]метиліден}-2-сульфаніліден-1,3-тiazолідин-4-он **19б** мав активність подібну до ізомерної сполуки **18б**: найбільш чутливими виявились клітини недрібноклітинного раку легень лінії NCI-H522 ($GI = 40.87\%$) та клітини раку молочної залози лінії MDA-MB-468 ($GI = 55.43\%$). 3-Бензил-5-{[5-(1-гідроксиетил)-1,3-тiazол-2-іл]метиліден}-2-сульфаніліден-1,3-тiazолідин-4-он **19д** являється гомологом сполуки **19б** і містить в положенні 5 тiazольного кільця 1-гідроксиетильну групу. Речовина **19д** являється “сполукою-лідером” і проявляє не тільки високу мітотичну дію на ряд ліній ракових клітин, але і цитотоксичну дію на лінії клітин раку нирки ТК-10 ($GI = -18.46\%$) та раку товстої кишки HT29 ($GI = -8.15\%$).

З отриманих результатів видно, що прослідковується певна залежність мітотичної активності сполук від їх структури, що показано на прикладі гомологічних та ізомерних продуктів. Результати даного дослідження стимулюють інтерес до подальшої модифікації таких тiazолів з метою пошуку серед них більш активних протипухлинних сполук.

1. Sinenko V. O. Synthesis of 2,5-Di(hydroxyalkyl)-1,3-thiazoles / V. O. Sinenko, S. R. Slivchuk, Ya. G. Bal'on, V. S. Brovarets // Russ. J. Gen. Chem. — 2015. — 85, №8. — P. 1855–1861.

2. Sinenko V. O. Synthesis of New 1,3-Thiazolecarbaldehydes / V. O. Sinenko, S. R. Slivchuk, O. P. Mityukhin, V. S. Brovarets // Russ. J. Gen. Chem. — 2017. — 87, №12. — P. 2766–2775.

3. Sinenko V. O. Lithiation of 2-bromo-4-(1,3-dioxolan-2-yl)-1,3-thiazole / V. O. Sinenko, S. R. Slivchuk, V. S. Brovarets // Curr. Chem. Lett. — 2018. — 7, №1. — P. 1–8.

4. Sinenko V. O. Synthesis of New 1,3-Thiazole Derivatives from 2(5)-Hydroxyalkyl-1,3-thiazole-5(2)-carbaldehydes / V. O. Sinenko, S. R. Slivchuk, S. G. Pil'o, G. F. Raenko, and V. S. Brovarets // Russ. J. Gen. Chem. — 2016. — 86, №7. — P. 1597–1603.

5. Kovalishyn V. Rational design of isonicotinic acid hydrazide derivatives with antitubercular activity: Machine learning, molecular docking, synthesis and biological testing / V. Kovalishyn, J. Grouleff, I. Semenyuta, V. O. Sinenko, S. R. Slivchuk, D. Hodyna, V.S. Brovarets, V. Blagodatny, G. Poda, I. V. Tetko, L. Metelytsia // Chem. Biol. Drug. Des.— 2018.— 92. — P. 1272–1278.

S-(9,10-ДІОКСОАНТРАЦЕНІЛ)ДИТІОКАРБАМАТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИТРОМБОТИЧНІ ЗАСОБИ

Стасевич М.В., Зварич В.І., Спрейс Д.Р., Новіков В.П.

Національний університет «Львівська політехніка», maryna.v.stasevych@gmail.com

Проблема артеріальних тромбозів є одним з важливих факторів, що визначають результат захворювань як серцево-судинної системи, так і онкозахворювань, які поділяють перше місце серед усіх захворювань, як в Україні, так і у світі. Серед препаратів з антитромботичною дією є як антиагрегаційні, антикоагулянтні, фібринолітичні, ендотеліотропні, так і антиоксидантні засоби. Однак їх ефективність часто не задовольняє клініцистів внаслідок таких побічних ефектів, як резистентність до їх дії, підвищений ризик виникнення неконтрольованих кровотеч, а також розвиток серйозних системних ускладнень, що поряд з високою вартістю таких лікарських засобів настановлює на необхідність проведення подальших досліджень щодо пошуку нових більш ефективних та безпечних субстанцій та розробки на їх основі антиагрегаційних препаратів.

Дитіокарбамати є цінними синтетичними продуктами, серед яких виявлені численні сполуки з різними типами біологічної активності, зокрема з антитромбоцитарною дією [1]. З іншої сторони, похідні 9,10-антрацендіону також зарекомендували себе комплексом практичних властивостей. В останні роки вони почали широко вивчатися як біологічно активні сполуки з протипухлинною, антивірусною, антидіабетичною, антибактеріальною, антидіабетичною, протигрибковою дією тощо [2]. Серед похідних 9,10-антрацендіону були виявлені сполуки з антиагрегаційною активністю [3]. Встановлено, що похідні аміно-9,10-антрацендіону – мітоксантрон і бісантрон інгібують агрегацію тромбоцитів, індуковану дією аденозиндифосфату (АДФ) та колагену [4]. Похідні 3-алкіламінопропокси-9,10-антрацендіону є селективними інгібіторами циклооксигенази – тромбоцитарного ферменту, залученого до синтезу тромбоксану А₂, одного з ключових медіаторів процесу агрегації [5]. Антитромботичну активність також мають глікозидні похідні антрацендіонів [3].

Була проведена модифікація 9,10-антрацендіонового кільця дитіокарбаматними біоформними фрагментами [6] (Схема 1) шляхом послідовної двостадійної перефункціоналізації аміноантрацендіонів 1-8.

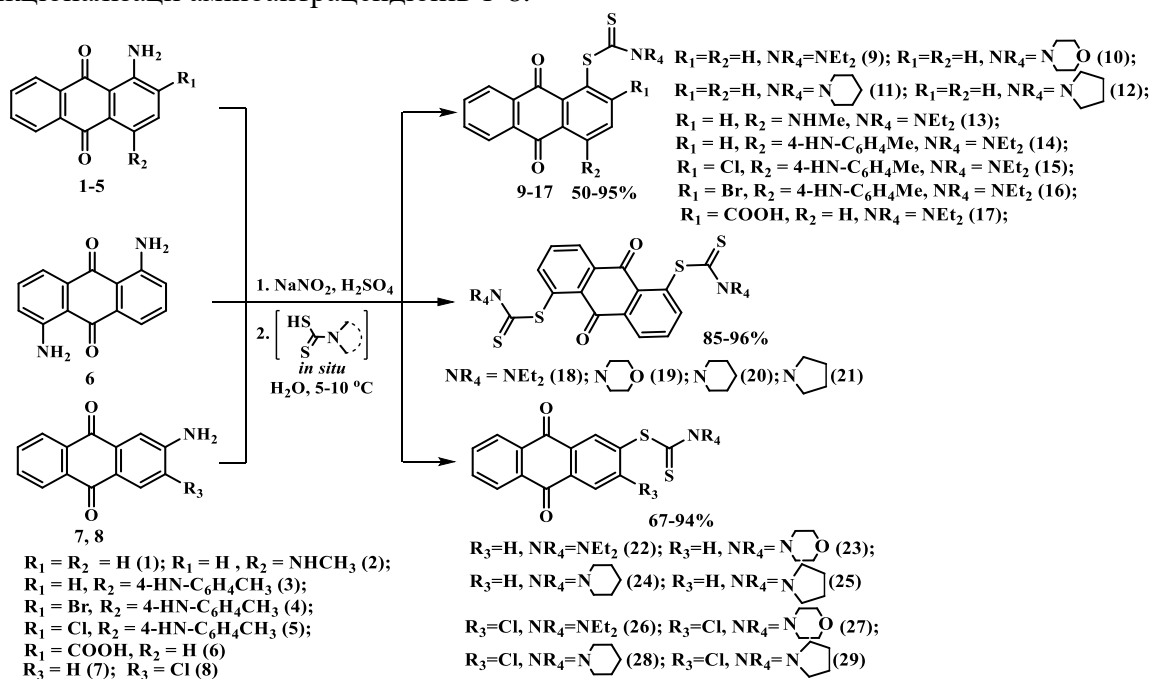
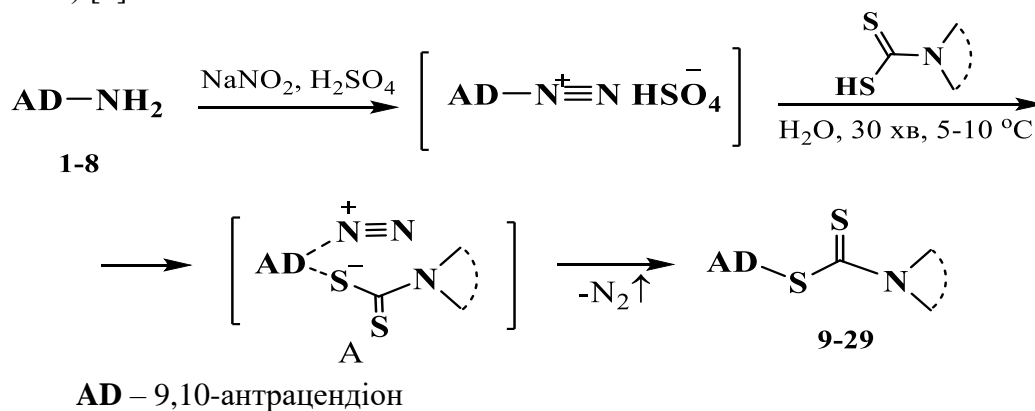


Схема 1. Синтез S-(9,10-діоксоантраценіл)дитіокарбаматів

З цією метою вони були перетворені у відповідні гідросульфати діазонію з використанням натрію нітриту та сульфатної кислоти. Дедіазоніювання нейтралізованих карбонатом натрію водних розчинів діазонієвих солей при 5-10 °С у присутності трикратного надлишку згенерованих *in situ* дитіокарбамінових кислот діетиламіну, морфоліну, піперідину або піролідину приводило до S-(9,10-антрацен-1(2)-іл)дитіокарбаматів **9-29** з виходами 50-96% (Схема 2) [6].



Достовірно, що такий процес реалізується за механізмом S_N2, який включає атаку атома Сульфуру тіокарбонільної групи дитіокарбаматної кислоти на атом Карбону, який з'єднаний із діазогрупою, що приводить до інтермедиату А, який, у свою чергу, відщеплює молекулу азоту і перетворюється у цільовий продукт **9-29** (схема 2).

Структура одержаних S-діоксоантраценілдитіокарбаматів **9-29** була підтверджена даними ¹H, ¹³C ЯМР, ІЧ спектрів та елементним аналізом. Зокрема, у спектрах ¹H ЯМР спостерігалися мультиплети протонів метиленових та два триплети протонів метильних груп діетильного замісника сполук **9,13-17,22,26** у межах 1.16-1.37 та 3.84-3.96 м.ч., відповідно. Морфолінове кільце у дитіокарбаматах **9,19,23,27** представлено мультиплетами протонів метиленових груп в області 3.33-4.21 м.ч., сигнали протонів піперидинового фрагмента в сполуках **11,20,24,28** проявляються при 1.67 та 3.72-4.24 м.ч., а піролідиновий залишок у похідних **12,21,25,29** представлений мультиплетними сигналами протонів метиленових груп при 1.96-2.07 та 3.78-3.88 м.ч. Утворення S-(9,10-антрацен-1(2)-іл)дитіокарбаматів **9-29** також підтверджується спектрами ¹³C ЯМР із сигналами атому Карбону C=S групи при 190.22-192.64 м.ч. ІЧ спектри сполук **9-29** містять смуги поглинання дитіокарбаматного -SC(S)- фрагмента при 1210-1200 і 1268-1260 см⁻¹.

Враховуючи перспективність похідних 9,10-антрацендіону в напрямку пошуку нових антитромбоцитарних засобів, були проведені дослідження агрегаційної функції тромбоцитів за умов впливу нових синтезованих дитіокарбаматних похідних.

Результати досліджень щодо антиагрегаційної активності дитіокарбаматних похідних 9,10-антрацендіону представлені у таблиці. Встановлено, що лише три похідні – **23,26** та **28**, мали виражений антиагрегаційний ефект.

Таблиця Максимальний ступінь агрегації тромбоцитів плазми крові кроля за умов впливу дитіокарбаматних похідних 9,10-антрацендіону у концентрації 50 мкМ (M±m; n = 3)

Сполука	Ступінь агрегації (%)	Ефект	Сполука	Ступінь агрегації (%)	Ефект
Контроль	56±4	-	22	54±2	-
9	48±4	-	23	35±4*	↓40±4%
14	53±2	-	24	46±3*	↓15±3%
15	48±5	-	25	56±2	-
16	50±3	-	26	20±3*	↓70±3%
19	55±2	-	28	0±0*	↓100±0%
20	45±3*	↓15±4%	29	43±2	↓30±4%

* - p < 0,05 по відношенню до контролю

Необхідно відмітити, що всі синтезовані дитіокарбамати за досліджуваної концентрації не викликали спонтанної агрегації тромбоцитів. Згідно отриманих результатів максимально виражений інгібуючий ефект мала дитіокарбаматна похідна **28**. Було визначено, що в досліджуваних сполуках **23-26, 28, 29** введення в молекулу дитіокарбаматної похідної атому Хлору веде до зниження ступеня агрегації тромбоцитів плазми крові кроля, а заміна діетиламінного та піролідинового фрагментів на піперідиновий за наявності атому Хлору в молекулі приводить до вираженого антиагрегаційного впливу.

Отже, у результаті проведеного скринінг-тесту щодо виявлення антиагрегаційного ефекту дитіокарбаматних похідних 9,10-антрацендіону було виявлено дві речовини (**26** та **28**), які за концентрації 50 мкМ інгібували АДФ-залежну агрегацію на 70-100%. Наступним кроком було дослідження інгібуючого ефекту даних хімічних сполук на АДФ-залежну агрегацію тромбоцитів за умов їх різної концентрації в середовищі інкубації. Встановлено, що вплив досліджуваних сполук на АДФ-залежну агрегацію мав дозо-залежний характер. Сполука **26** за концентрації 100 мкМ повністю інгібувала АДФ-залежну агрегацію тромбоцитів. Зниження концентрації супроводжувалося поступовим зниженням інгібуючого ефекту, який майже втрачався за концентрації 5 мкМ. Значення IC_{50} для даної сполуки складало 30 мкМ. Сполука **28** виявилася більш ефективною: повні інгібування АДФ-залежної агрегації тромбоцитів спостерігали за її концентрації 50 мкМ. Ефект знижувався пропорційно зниженню концентрації сполуки **28** у середовищі і майже втрачався при концентрації 5 мкМ. Значення IC_{50} для даної сполуки складало 15 мкМ. Результати досліджень щодо агрегації тромбоцитів, індукованої арахідоною кислотою, показали, що інгібуючий ефект сполуки **26** проявлявся вже за концентрації 5 мкМ, і поступово посилювався з підвищенням концентрації, сягаючи максимуму при 50 мкМ. Значення IC_{50} для даної сполуки становило 10 мкМ. Повне інгібування агрегації тромбоцитів, індукованого арахідоною кислотою, за умов дії дитіокарбамату **28** було відзначено при концентрації 50 мкМ; значення IC_{50} для даної сполуки складало 20 мкМ.

Таким чином, було розширено синтетичний потенціал діазонієвих солей аміно-9,10-антрацендіону одержанням на їх основі нових біоперспективних дитіокарбаматних похідних **9-29**. Перевагами даної реакції є відсутність каталізатора, перебіг у м'яких температурних умовах у водному середовищі та легке виділення цільових продуктів. В результаті проведених досліджень були ідентифіковані дві дитіокарбаматні похідні 9,10-антрацендіону (**26** та **28**), які виявляють високу антиагрегаційну активність в дослідах *in vitro* на ПЗТ крові кроля з IC_{50} в межах 15-30 мкМ для АДФ-залежної агрегації та 10-20 мкМ для агрегації, індукованої арахідоною кислотою.

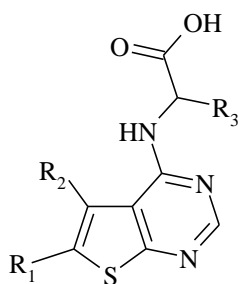
1. Bala V., Gupta G., Sharma V.L. Chemical and medicinal versatility of dithiocarbamates: an overview // *Mini Rev. Med. Chem.* – 2014. – 14. – P. 1021-1032.
2. Malik E.M., Muller Ch.E. Anthraquinones as Pharmacological Tools and Drugs // *Med. Res. Rev.* – 2016. – 36, № 4. – P. 705–748.
3. Seo E.J., Ngoc T.M., Lee S.-M., Kim Y.S., Jung Y.-S. Chrysophanol-8-O-glucoside, an anthraquinone derivative in rhubarb, has antiplatelet and anticoagulant activities // *J. Pharmacol. Sci.* – 2012. – 118. – P. 245–254.
4. Frank P., Novak R.F. Mitoxanthrone and bisantrene inhibition of platelet aggregation and prostaglandin E_2 production *in vitro* // *Biochem. Pharmacol.* – 1985. – 34, № 19. – P. 3609-3614.
5. Кучеров Ф.А., Онуфриев М.В., Хропов Ю.В., Пятакова Н.В., Туницкая В.Л. Постников А.Б., Гуляева Н.В., Козлов А.М., Северина И.С., Злотин С.Г. Производные антра[2,1-d]изотиазол-3,6,11-триона. РФ Патент 2213744, 2002.
6. Zvarych V., Stasevych M., Lunin V., Deniz N.G., Sayil C., Ozyurek M., Guclu K., Vovk M., Novikov V. Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamates derivatives of 9,10-anthracenedione // *Monatsh. Chem.* – 2016. – 147, № 12. – P. 2093–2101.

**СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТ РЯДУ БЕНЗОФУРО[3,2-*D*]ПРИМІДИНІВ,
БЕНЗОТІЄНО[3,2-*D*]ПРИМІДИНІВ І ПІРИМІДО[4,5-*B*]ІНДОЛІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ
БЛОКАТОРІВ NMDA-РЕЦЕПТОРІВ**

Толкунов А.С., Толкунов В.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІНФОВ) ім. Л.М.Литвиненка, м. Київ
andr.tolkunov@gmail.com

Раніше в нашій лабораторії синтезовані амінокислоти тієнопіримідинового ряду і виявлена їх висока антидепресантоподібна активність [1].

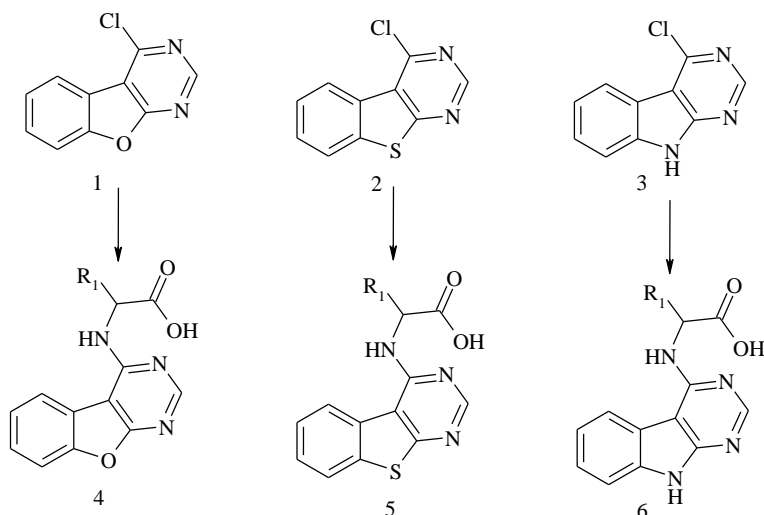


$R_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_1, R_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$

В якості амінокислот використовувалися: гліцин, аланін, лейцин, ізолейцин, пролін.

Виявлено, що антагонізм сполук цієї серії з N-метил-D-аспаратом є неконкурентним і здійснюється за рахунок блокади ними гліцин-зв'язуючих сайтів NMDA-рецепторів.

Метою даної роботи було отримання нових похідних гетероароматичних амінокислот. Для дослідження використовувались наступні амінокислоти: гліцин, аланін, саркозин, лейцин, ізолейцин, пролін, метіонін, амінопропіонова, аміномасляна, фенілаланін. В якості гетероциклічної компоненти – бензофуоро[3,2-*d*]піримідини, бензотієно[3,2-*d*]піримідини і піримідо[4,5-*b*]індоли.



Реакцію проводили шляхом кип'ятіння суміші ісходніх амінокислот і 4-хлор-бензофуоро[3,2-*d*]піримідину (1), 4-хлорбензотієно[3,2-*d*]піримідину (2) і 4-хлор-9*H*-піримідо[4,5-*b*]індолу (3) у водному діоксані в присутності поташу.

Виходи продуктів реакції складали понад 90 %. Їх структура була встановлена методами ЯМР ¹H та мас-спектрометрії.

При використанні оптичних *L*- і *D*-амінокислот були отримані відповідні *L*- і *D*-похідні амінокислот ряду бензофуоро[3,2-*d*]піримідинів, бензотієно[3,2-*d*]піримідинів і піримідо[4,5-*b*]індолів. Реакція – стереоселективна. У процесі реакції рацемізації не відбувається.

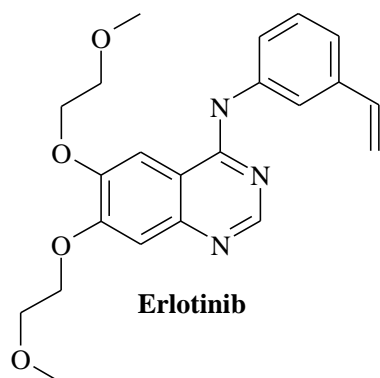
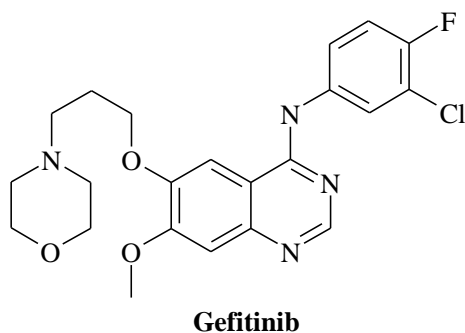
1. Тиенопириимидиновые производные монокарбоновых аминокислот как антагонисты N-метил-D-аспартата и их антидепрессантоподобные эффекты / И. В. Комиссаров та ін. // Архив клинической и экспериментальной медицины. 2004. Т.13. №1-2. С. 11-14.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОАНАЛОГІВ ПРОТИРАКОВИХ ПРЕПАРАТІВ GEFITINIB І ERLOTINIB

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

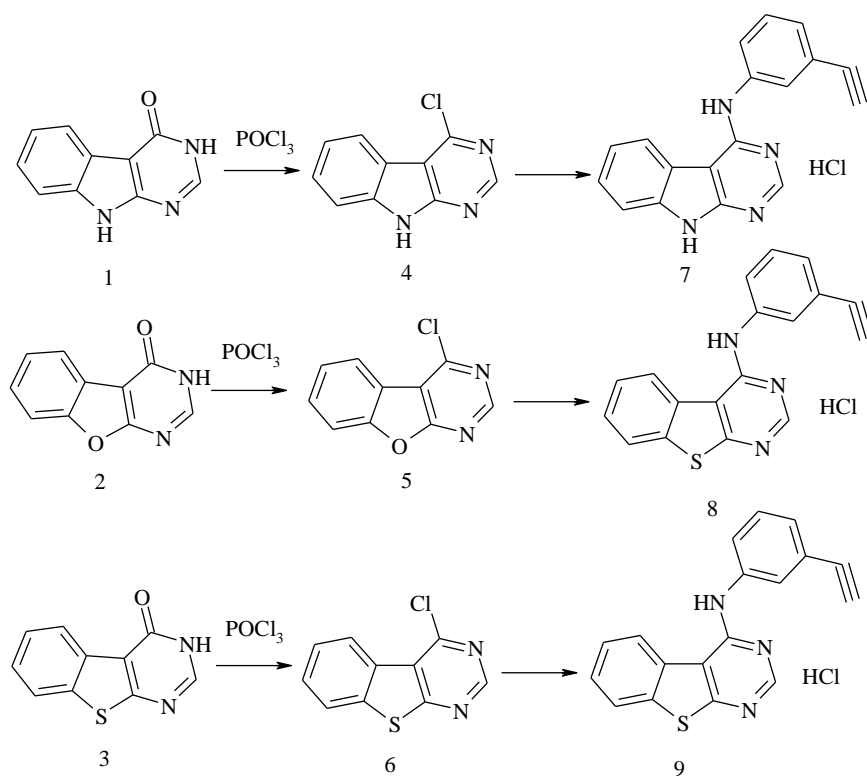
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІнФОВ) ім. Л.М.Литвиненка, м. Київ,
s_tolkunov@yahoo.com

Похідні бензопіримідинів (хіназоліни) активно вивчаються у зв'язку з різноманітною біологічною активністю. Особливо цікаві протиракові препарати цього ряду – Gefitinib і Erlotinib.

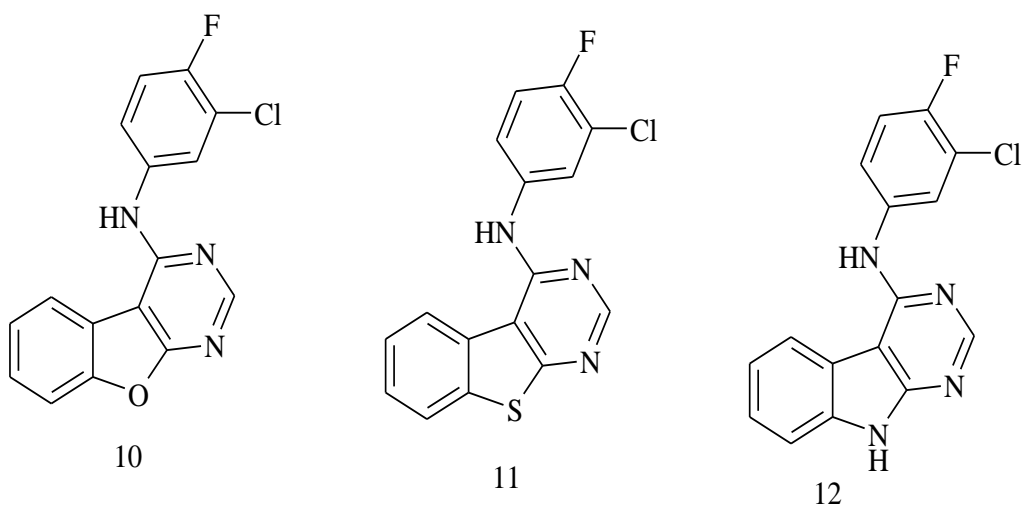


Дослідження полягало в синтезі гетероциклічних аналогів препаратів Gefitinib і Erlotinib, що містять фрагменти 4*H*-піримідо[4,5-*b*]індолу, бензофуоро[3,2-*d*]піримідину, бензотієно[3,2-*d*]піримідину.

Стратегія синтезу конденсованих похідних ґрунтувалася на взаємодії 4-хлор-бензофуоро[3,2-*d*]піримідинів (4), 4-хлорбензотієно[3,2-*d*]піримідинів (5) і 4-хлор-9*H*-піримідо[4,5-*b*]індолів (6) з 4-фтор-3-хлораніліном і 3-етиніланіліном. Вихідні хлорпохідні отримували кип'ятінням бензофуоро[3,2-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону (1), бензотієно[3,2-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону (2) і 3,9-дигідро-4*H*-піримідо[4,5-*b*]індол-4-ону (3) з фосфорилхлоридом. Синтез цільових продуктів (7-9) і (10-12) проводився в стандартній 20 мл ампулі нагріванням еквімолекулярних кількостей вихідних хлоридів (4-6) і відповідних анілінів при температурі 110 °С у розчині ізопропілового спирту. Продукти виділялися у вигляді гідрохлоридів. Виходи перевищують 90 %. Їх структура була встановлена методами ЯМР ¹H та мас-спектрометрії.



Аналогічно, шляхом кип'ятіння відповідних хлорпроізводних бензофуоро[3,2-*d*]піримідинів, бензотієно[3,2-*d*]піримідинів і піримідо[4,5-*b*]індолів з 4-фтор-3-хлораніліном отримані гетероциклічні аналоги Gefitinib (10-12).



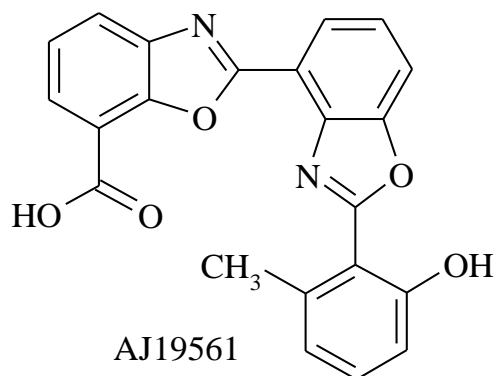
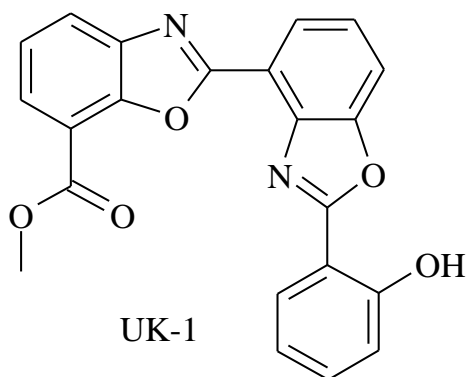
СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ 2-АМІНОБЕНЗОКСАЗОЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Толкунов В.С., Толкунов А.С., Смирнова О.В., Толкунов С.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІнФОВ) ім. Л.М.Литвиненка, м. Київ

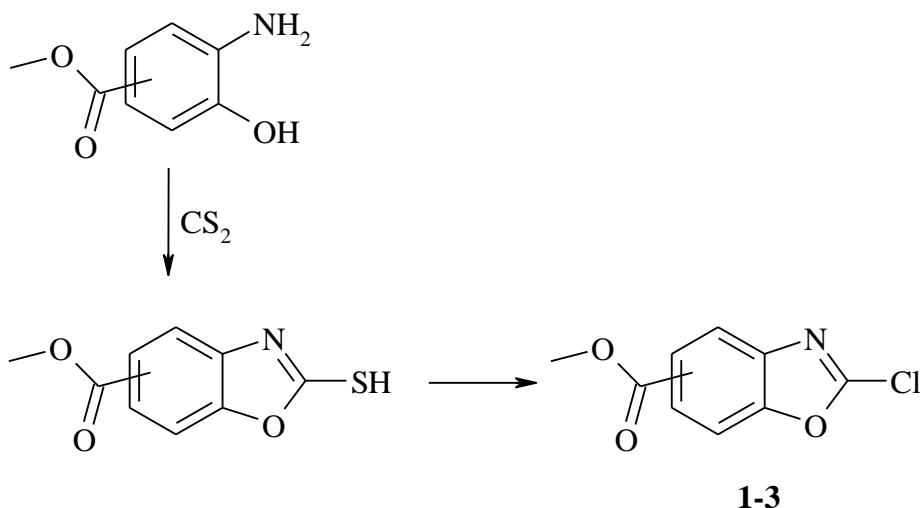
s_tolkunov@yahoo.com

Заміщені бензоксазоли мають високу біологічну активність. Серед його похідних знайдені антибактеріальні, протигрибкові, протиракові препарати. Як відомо, бензоксазол виробляється рослинами для захисту від хвороб і шкідників. Бензоксазолне кільце входить до структури цитотоксичних природних продуктів, таких як UK-1 і AJ 19561.



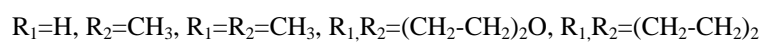
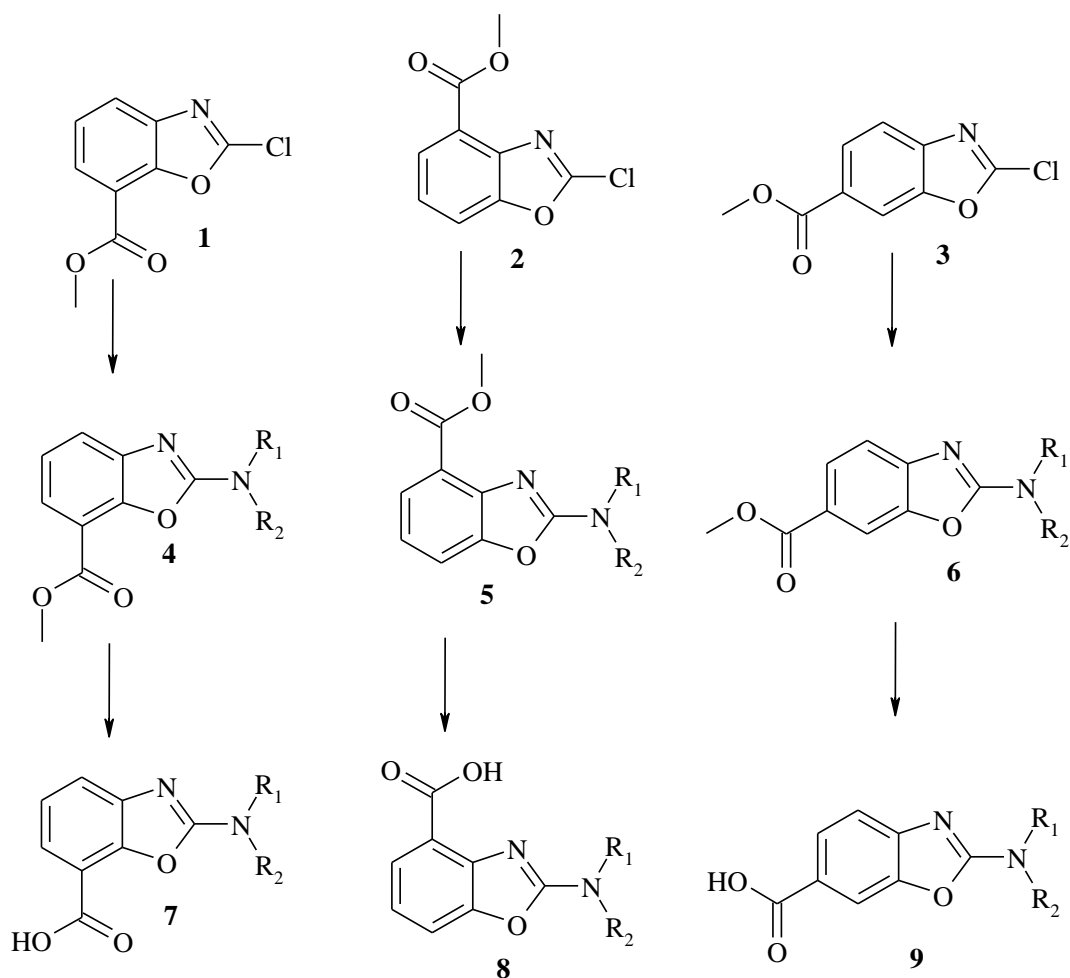
У зв'язку з цим бензоксазоли активно вивчаються в медичній хімії як перспективні сполуки для пошуку нових ліків. Особливо цікаве створення молекул з декількома реакційними центрами. Наш інтерес пов'язаний з отриманням ізомерних естерів 2-хлорбензоксазолкарбонівих кислот (1-3) і на їх основі 2-амінобензоксазолкарбонівих кислот (7-9) для подальшої їх модифікації.

У даній роботі запропонований спосіб отримання ізомерних естерів 2-хлорбензоксазолкарбонівих кислот (1-3) гетероциклізацією метил 4-аміно-3-гідроксибензоату, 3-аміно-2-гідроксибензоату та 2-аміно-3-гідроксибензоату сірковуглецем з отриманням 2-меркаптопохідних і подальшим перетворенням їх у 2-хлорбензоксазоли (1-3) дією хлоруючих агентів.



Реакційна здатність хлору в молекулі бензоксазолу дуже висока. Так, взаємодія сполук (1-3) з первинними (метиламін) і вторинними амінами (диметиламін, морфолін, піролідін) протікає на холоді з високими виходами.

Особливо активний метил 2-хлор-1,3-бензоксазол-4-карбоксилат (2). При відкритому зберіганні (на повітрі) протягом 8 годин він повністю гідролізується в 2-оксипохідне.



Гідроліз метилових естерів (4-6) приводить до відповідних кислот (7-9). Структура всіх синтезованих сполук підтверджена методами ЯМР 1H , ^{13}C та мас-спектрометрії.

ДОВГОЛАНЦЮГОВІ СОЛІ ГУАНІДИНІЮ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ПРОТИГРИБКОВІ ПРЕПАРАТИ

Труш М.М.¹, Калашнікова Л.Є.¹, Рогальський С.П.¹, Благодатний В.М.², Метелиця Л.О.¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
maria.m.trush@gmail.com

² Національна медична академія післядипломної освіти імені П. Л. Шупика

Зростаючою проблемою сьогодення є контроль мікробного поширення в житлових і робочих приміщеннях, в медичних і дитячих закладах, транспорті, на підприємствах харчового і аграрного сектору і т. д. [1]. Складна санітарно-епідеміологічна та екологічна ситуація, що постійно погіршується, вимагає створення нових універсальних біоцидів, безпечних для людей, тварин та навколишнього середовища [2].

В останні роки помітна кількість публікацій присвячена дослідженню довголанцюгових онієвих солей як біоцидів нового типу з унікальними фізичними, хімічними та біологічними властивостями [3], які мають широкий спектр антимікробної активності проти грам-позитивних і грам-негативних бактерій, грибів, водоростей [4]. Відомо, що присутність гідрофобного аліфатичного радикала біля катіона онієвої солі є одним з визначальних факторів, які зумовлюють її високу біологічну активність. У той же час встановлено можливість регулювання токсичності іонних солей за рахунок їх хімічної модифікації введенням до складу катіона додаткових полярних груп [5].

Метою нашого дослідження було вивчити фунгіцидні властивості та рівень токсичності солей 1-додецилгуанідиній хлориду (**1**) та естер-модифікованих 1-алкілгуанідиній хлоридів (**2**) та (**3**) (рис.1) як нових перспективних біоцидів з високою активністю проти грибів роду *Candida* - основного збудника поверхневих та глибоких інвазивних мікозів людини [6].

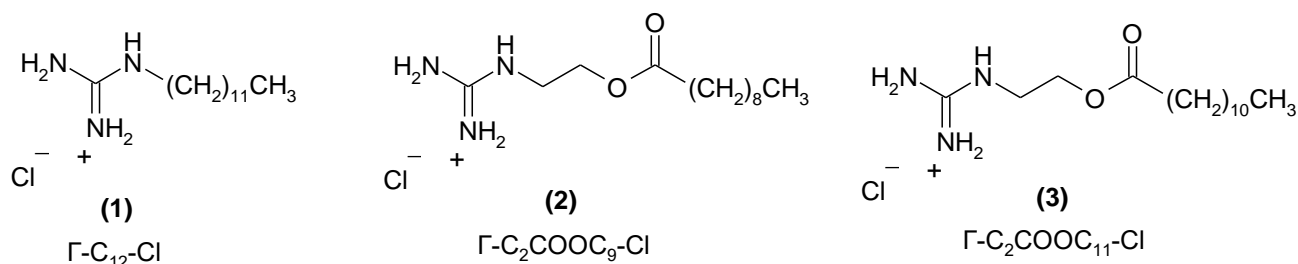


Рис. 1. Структури досліджених гуанідинієвих солей

Дослідження фунгістатичної активності сполук проводили в концентраціях 1,0 та 0,1 % диско-дифузійним методом [7] за діаметрами зон затримки росту (мм) культур резистентних штамів клінічних ізолятів *Candida albicans* та *Candida krusei*. Визначення гострої токсичності досліджуваних іонних солей проводили *in vivo* за показником LD₅₀ на моделі гідробіонта Zebrafish (*Danio rerio*) згідно рекомендаціям ОЕСР для тестування хімікатів (Тести гострої токсичності на рибах, 17.07.1992).

Результати дослідження протигрибкових властивостей та гострої токсичності солей гуанідинію наведено у таблиці 1.

Табл. 1. Результати дослідження фунгістатичної активності та гострої токсичності солей гуанідинію

№	Сполука	Конц., %	Діаметри зон затримки росту, мм		LD ₅₀ , мг/л
			<i>C. albicans</i>	<i>C. krusei</i>	
1	Г-C ₁₂ -Cl	1,0	28	30	1,25
		0,1	20	23	
2	Г-C ₂ OOC-C ₉ -Cl	1,0	21	25	19,2
		0,1	10	14	
3	Г-C ₂ OOC-C ₁₁ -Cl	1,0	15	16	16,2
		0,1	14	15	

Отримані результати свідчать про виражені фунгістатичні властивості сполук проти штамів клінічних ізолятів *C. albicans* та *C. krusei*. Найвищу чутливість до дії онієвих солей проявляла культура гриба *C. krusei*.

Зареєстрований рівень активності засвідчив чіткий дозозалежний характер. Найвищий протигрибковий ефект продемонструвала сполука **1** із діаметрами зон затримки росту культур *C. albicans* та *C. krusei* у діапазоні 28-30 мм та 20-23 мм відповідно (у концентраціях 1,0 та 0,1 %). Солі гуанідину з модифікованими алкільними замісниками проявили нижчу активність – сполука **2** формувала зони затримки росту грибів 21-25 мм, а для сполуки **3** зони затримки росту не перевищували 16 мм у концентраціях 1,0 %.

Згідно з результатами токсикологічних досліджень, сполука **1** із величиною LD₅₀ 1,25 мг/л належить до класу помірно токсичних речовин [8]. Введення полярної естерної групи у вуглеводневий ланцюг суттєво знизило рівень токсичності сполук **2** та **3** (значення LD₅₀ 19,2 та 16,2 мг/л відповідно), які можна віднести до класу малотоксичних речовин.

Результати проведених досліджень свідчать про ефективність хімічної функціоналізації катіонних біоцидів полярними групами як методу зниження їх екотоксичності. Зокрема, структурна функціоналізація алкільного ланцюга C₁₂ за допомогою естерної групи призводить до зменшення протигрибкової активності онієвої солі приблизно на 20 %, тоді як її токсичність зменшується майже у 20 разів. Таким чином, сполуку **2** можна рекомендувати як потенційний високоактивний малотоксичний катіонний біоцид для подальших ґрунтовних досліджень.

1. Kampf G., Kramer A. Epidemiologic background of hand hygiene and evaluation of the most important agents for scrubs and rubs // Clin. Microbiol. Rev. – 2004. – 17, № 4. – P. 863-893.

2. Зарицький А.М. Дезінфекція. Ч. 1. Дезінфікуючі засоби та їх застосування. – Житомир: “Рута”, 2004. – 384 с.

3. Ghandi K. A review of ionic liquids, their limits and applications // Green Sustain. Chem. – 2014. – 4, № 1. – P. 44-53.

4. Gilbert P., Moore L.E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet // J. Appl. Microbiol. – 2005. – 99, № 4. – P. 703-715.

5. Stolte S., Matzke M., Arning J., Bösch A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids // Green Chem. – 2007. – 9, № 11. – P. 1170-1179.

6. Mayer F.L., Wilson D., Hube B. Candida albicans pathogenicity mechanisms // Virulence. – 2013. – 4, № 2. – P. 119-128.

7. Bauer A.W., Kirby W.M.M., Sherris J.C., Turck M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method // Am. J. Clin. Pathol. – 1966. – 45, № 4 – P. 493-496.

8. Passino D.R., Smith S.B. Acute bioassays and hazard evaluation of representative contaminants detected in Great Lakes fish // Environ Toxicol Chem. – 1987. – 6, № 11. – P. 901-907.

СПРЯМОВАНИЙ ПОШУК РІСТРЕГУЛЯТОРІВ З ПРОТИГРИБКОВОЮ АКТИВНІСТЮ СЕРЕД *N-N'*-ДИЗАМІЩЕНИХ тіо- та семикарбазидів

Холодніак О.В., Ставицький В.В.

Запорізький державний медичний університет

alena.holodniak@gmail.com

Проблема забезпечення продуктами харчування зростаючого населення Землі стає все більш актуальною та знаходить тимчасове вирішення у постійному зростанні площ, що виділяються для ведення сільського господарства та підвищення врожайності, в тому числі і за рахунок застосування різноманітних агрохімічних засобів. Підвищення врожайності з мінімальним негативним впливом на оточуюче середовище та споживачів продукції можливо тільки при виваженішому комплексному застосуванні засобів агрохімії. Важливо навчитись одночасному забезпеченню живлення рослинних організмів, їх захисту від захворювань та шкідників, впливу на розвиток рослинного організму упродовж вегетації. Зазначене, обумовлює актуальність досліджень спрямованих на розробку засобів агрохімії, що мають комплексну дію. Застосування регуляторів росту рослин дає можливість без зниження захисного ефекту зменшити норму використання пестицидів на 20-25%. Тому, одним із перспективних напрямів досліджень є пошук сполук, які одночасно виявляють як фунгіцидну, так і рістрегулюючу дію. Однією із цікавих та перспективних груп, які можуть знайти застосування в агрохімії є синтезовані нами раніше заміщені циклоалкілкарбонілітіосечовини (**I**), для яких характерна фунгіцидна дія [1].

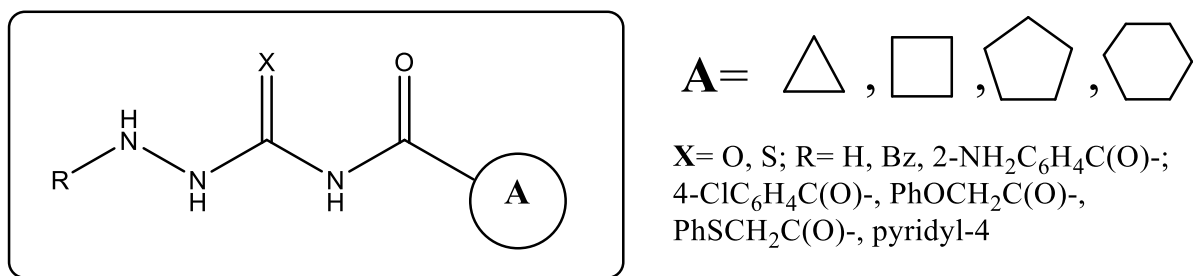


Рис. 1 Принципова будова *N-R-N'*-дизаміщених ацилгідрозинів

Дослідження рістрегулюючої активності проводили за стандартними методиками на базі випробувальної лабораторії Запорізької обласної філії ДП «Державний центр сертифікації і експертизи сільськогосподарської продукції». Для визначення енергії росту зернових культур (ячменю, пшениці, гороху, соняшнику) було використано 0,006– 0,1% розчини досліджуваних речовин у 50% водному розчині ДМСО та водному розчині етанолу 70%. Еталоном порівняння виступав 0,006 % розчин стимулятора росту – гетероауксин.

За результати досліджень встановлено, що у концентраціях 0,01-0,1% розчини досліджуваних сполук пригнічують енергію росту (проростання) пшениці, ячменю, гороху, соняшнику на 38-86%, тобто проявляють гербіцидну дію. При зменшенні концентрації розчинів досліджуваних речовин до 0,006%, енергія росту збільшується на 6-8% на всіх культурах (рістстимулююча дія). Таким чином, досліджувані сполуки в залежності від концентрації проявляють як гербіцидну, так і рістстимулюючу дію. Дослідження в даному напрямку продовжуються.

Novel acyl thiourea derivatives: synthesis, antifungal activity, gene toxicity, drug-like screening and molecular docking / Antypenko L., Meyer Fatuma, Kholodniak O., Jirásková Tereza, Troianova A., Buhaiova Vl., Cao Surui, Sadykova Zhanar, Kovalenko S., Garbe Leif, Steffens Karl // *Archive Pharmazie*, **2018**; 1–14. <https://doi.org/10.1002/ardp.201800275>.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛО[1,5-а][1,3,5]ТРИАЗИНУ
НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН МОРКВИ
(*DAUCUS CAROTA SUBSP. SATIVUS*) СОРТУ ОЛЕНКА**

*Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Коніч В.М., Велігіна Є.С., Пільо С.Г.,
Качаєва М.В., Броварець В.С.*

Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії
та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, vTsygankova@ukr.net

Актуальною проблемою сучасної аграрної промисловості є розробка нових ефективних технологій, за допомогою яких можливо знизити забруднення навколишнього середовища та отримати органічну сільськогосподарську продукцію. В цьому напрямку створення та впровадження нових екологічно безпечних регуляторів росту рослин природного та синтетичного походження, за допомогою яких можливо підвищити врожайність сільськогосподарських культур та отримати органічну продукцію, посилити імунізаційні властивості рослин від стресових факторів абіотичного та біотичного походження при скороченні використання високотоксичних хімічних засобів захисту, що забруднюють навколишнє середовище, підвищити стійкість рослин до фітопатогенів та шкідників є вельми важливим та перспективним завданням [1-5]. Надмірне використання хімічних засобів захисту рослин та мінеральних добрив викликає ряд негативних наслідків: формування стійких рас збудників хвороб; збіднення кількісного і якісного складу природних мікробних ценозів, в основному, за рахунок зменшення чисельності корисних членів мікробіоти; накопичення у навколишньому середовищі токсичних залишків [6].

Новою альтернативною стратегією вирощування рослин є застосування екологічно безпечних регуляторів росту рослин синтетичного та природного походження, які здатні прискорювати ріст та розвиток рослин, знижувати фітотоксичність хімічних протруйників, і посилювати захисні імунні процеси у рослин [1-5]. На сьогодні в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) ім. В.П.Кухаря НАН України створюються нові регулятори росту рослин синтетичного походження на основі різних класів низькомолекулярних гетероциклічних сполук із хімічною структурою високо спорідненою до природних регуляторів росту (фітогормонів). Протягом останніх років співробітниками ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України проведено скринінг нових ефективних регуляторів росту важливих для сільського господарства видів рослин (кукурудза, соя, пшениця, ячмінь, горох, квасоля, гарбуз, салат, огірок, томат, льон та ріпак) серед синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піридину, піримідину, піразолотриазинону, [1,3]оксазоло[5,4-*d*]піримідину, ізофлавоноїдів, фосфорильованих та *N*-сульфонілзаміщених 1,3-оксазолів. Проведені дослідження показали, що низькомолекулярні сполуки виявляють при вельми низьких концентраціях (10^{-8}M – 10^{-12}M) у водному розчині високу рістстимулюючу активність, подібну або навіть вищу за активність фітогормонів ауксинів - ІОК та НОК та цитокінінів - Кінетина та БАП на ріст та розвиток зазначених видів рослин [7-12]. Завдяки відсутності у цих синтетичних сполук токсичності та їх застосуванню у вельми низьких концентраціях можливо запобігти негативного впливу на забруднення навколишнього середовища порівняно до хімічних протруйників та існуючих на сьогоднішній день регуляторів росту рослин, які застосовуються у великих концентраціях та мають значний період напіврозпаду [13-16].

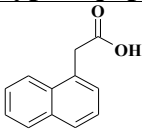
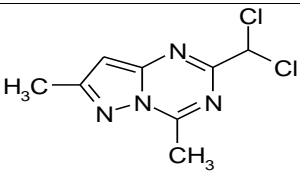
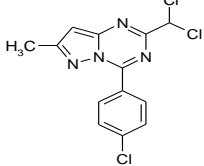
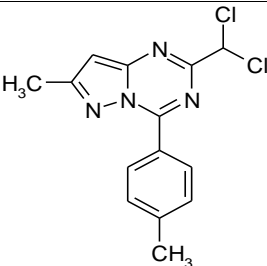
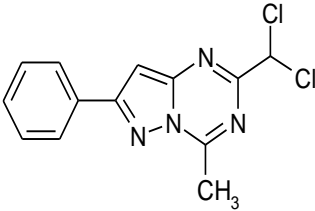
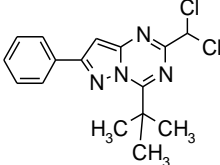
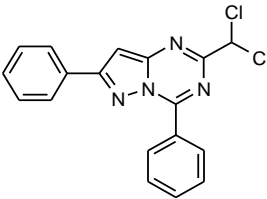
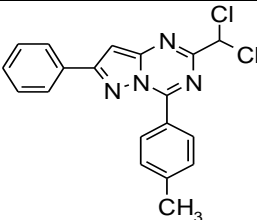
Метою даної роботи було дослідження впливу синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину на ріст та розвиток рослин моркви протягом періоду вегетації.

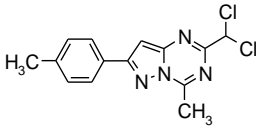
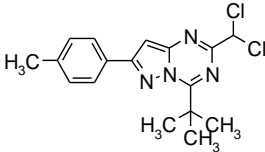
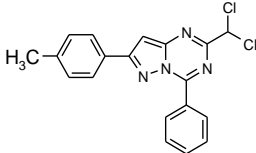
Дослідження рістрегулюючої активності синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину, синтезованих в ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України, проводили на рослинах моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту

Оленка. Рістрегулюючу активність синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук порівнювали з активністю фітогормону ауксину ІОК (3-індолілоцтова кислота).

Хімічні структури похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину та фітогормону ІОК наведені у Таблиці 1.

Таблиця 1. Хімічні структури похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину та фітогормону ІОК

Сполука	Структурна формула	Назва та молекулярна маса
ІОК		1H-індол-3-оцтова кислота; ММ=175,19
1		2-(дихлорометил)-4,7-диметилпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=231,09
2		4-(4-хлорофеніл)-2-(дихлорометил)-7-метилпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=327,60
3		2-(дихлорометил)-7-метил-4-(4-метилфеніл)піразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=307,18
4		2-(дихлорометил)-4-метил-7-фенілпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=293,16
5		4- <i>трет</i> -бутил-2-(дихлорометил)-7-фенілпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=335,24
6		2-(дихлорометил)-4,7-дифенілпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=355,23
7		2-(дихлорометил)-4-(4-метилфеніл)-7-фенілпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=369,26

8		2-(дихлорометил)-4-метил-7-(4-метилфеніл)піразоло[1,5-а]-[1,3,5]триазин; ММ=307,18
9		4- <i>трет</i> -бутил-2-(дихлорометил)-7-(4-метилфеніл)піразоло[1,5-а]-[1,3,5]триазин; ММ=349,27
10		2-(дихлорометил)-7-(4-метилфеніл)-4-фенілпіразоло[1,5-а][1,3,5]триазин; ММ=369,26

Проведені дослідження показали, що досліджувані синтетичні низькомолекулярні гетероциклічні сполуки, похідні піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину, застосовані у концентрації 10^{-8} М, виявляють подібну ауксину ІОК активність, стимулюючи ріст та розвиток пагонів та кореневої системи проростків моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту Оленка протягом 4-х тижнів (Рис. 1).

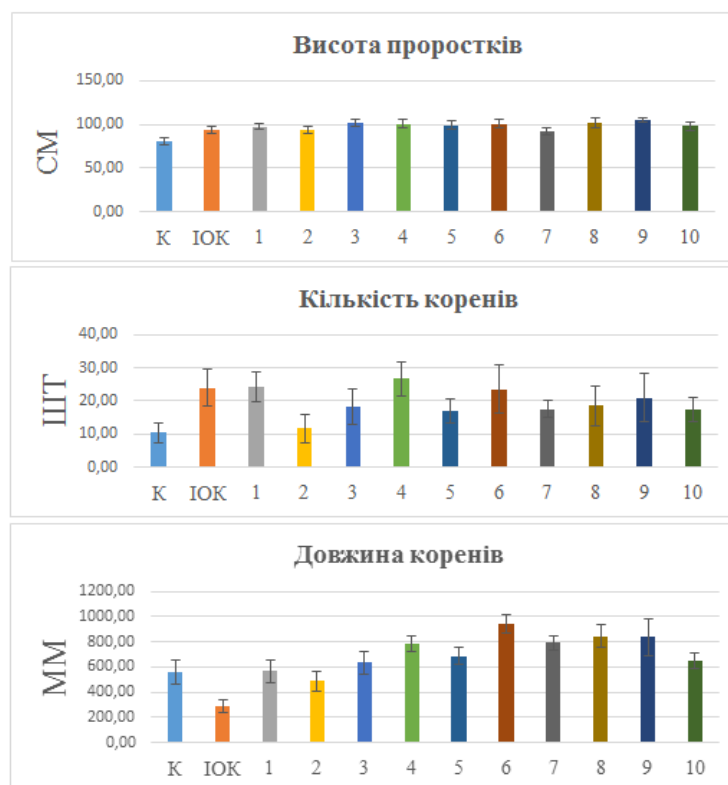


Рис. 1. Вплив синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину (сполуки № 1-10) і ауксину ІОК, застосованих у концентрації 10^{-8} М на біометричні показники 4-х тижневих рослин моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту Оленка порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді

За результатами статистичного аналізу біометричних показників рослин (довжини проростків (см), загальної кількості коренів (шт) та загальної довжини коренів (мм)) [17, 18] найвищу активність серед досліджуваних сполук виявили сполуки № 1, 4, 6, 7, 8 та 9. Отримані біометричні показники 4-х тижневих проростків моркви, вирощених на водному розчині синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук № 1, 4, 6, 7, 8 та 9,

застосованих у концентрації 10-8М, дорівнювались або перевищували аналогічні показники рослин, вирощених на дистильованій воді (контроль), у середньому: на 20 – 30 % - за висотою проростків, на 127 - 156 % - за загальною кількістю коренів, а також перевищували аналогічні показники рослин, вирощених на дистильованій воді (контроль) та на водному 10-8М розчині ауксину ІОК, у середньому: на 41 - 221 % - за загальною довжиною коренів, відповідно (Рис. 1).

Проведені дослідження свідчать, що рістстимулююча активність досліджуваних синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину була диференційованою в залежності від замісників у їх хімічній структурі. Найвищу стимулюючу активність на ріст та розвиток рослин моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту Оленка протягом 4-х тижнів виявили сполуки № 1, 4, 6, 7, 8 та 9, похідні піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину: сполука № 1, що містить метильні групи у положеннях 4 та 7, сполука № 4, що містить у положенні 4 метильну, а в положенні 7 фенільну групи, сполука № 6 з двома фенільними групами, сполука № 7, що містить у положенні 4 метилфенільну, а в положенні 7 фенільну групи, сполука № 8, яка містить у положенні 4 метильну групу, а в положенні 7 метилфенільну та сполука № 9, яка містить у положенні 4 третбутильну, а в положенні 7 метилфенільну групи. В той же час, за показниками активності сполук № 2, 3, 5 та 10 не спостерігалось статистично достовірних змін від контролю та ІОК, це можна пояснити наявністю замісників в їх хімічній структурі: сполуки № 2 наявністю 4-хлорофенільного замісника у положенні 4, сполуки №3 наявністю метильного замісника у положенні 7 з одночасною присутністю метилфенільного у положенні 4, сполуки №5 з одночасною присутністю у положенні 4 третбутильної та фенільної груп у положенні 7 та сполуки №10 з наявністю третбутильної групи у положенні 4 та метилфенільної у положенні 7.

Таким чином, отримані результати показали, що досліджені синтетичні низькомолекулярні гетероциклічні сполуки, похідні піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину, виявляють у концентрації 10-8М подібну фітогормону ауксину ІОК стимулюючу дію на ріст та розвиток рослин моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту Оленка протягом періоду вегетації. Очевидно, що рістстимулююча активність досліджених сполук пояснюється їх подібним фітогормону ауксину стимулюючим впливом на процеси розтягнення, проліферації та диференціації клітин рослин [19]. Внаслідок цих процесів відбувається прискорення і покращення росту та розвитку рослин. Отримані результати також показали, що стимулююча ріст рослин активність синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук варіюється в залежності від наявності різних замісників у хімічній структурі гетероциклічних сполук.

На основі проведених досліджень запропоновано практичне використання відібраних синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піразоло[1,5-а][1,3,5]триазину як нових ефективних, екологічно безпечних регуляторів росту для покращення росту та розвитку рослин моркви (*Daucus carota subsp. sativus*) сорту Оленка.

1. Гамбург К.З. Регуляторы роста растений / К.З. Гамбург, О. Н. Кулаева, Г. С. Муромцев, Л.Д. Прусакова, Д.И. Чкаников. – М.: Колос, 1979. – 246 с.

2. Никелл Л.Д. Регуляторы роста и развития растений / Л.Д. Никелл. – М.: Колос. – 1984. – 191 с.

3. Кухарь В. П., Карабанов Ю. В., Павленко А.Ф. Новый регулятор роста растений – Ивин / В. П. Кухарь, Ю. В. Карабанов, А.Ф. Павленко // Физиологически активные соединения. – К.: Наукова думка, 1986. – Т. 18. – С. 3-14.

4. Калінін Ф.Л. Застосування регуляторів росту в сільському господарстві / Ф.Л. Калінін. – К.: «Урожай» – 1989. – 168 с.

5. Биорегуляция микробно-растительных систем: Монография / Под ред. Г. А. Иутинской, С. П. Пономаренко. – К.: Ничлава, 2010. – 472 с.

6. Андріюк К.І. Функціонування мікробних ценозів в умовах антропогенного навантаження / К.І. Андріюк, Г.О. Іутинська, А.Ф. Антипчук та ін. – К.: Обереги, 2001. – 240 с.
7. Tsygankova V. Application of Synthetic Low Molecular Weight Heterocyclic Compounds Derivatives of Pyrimidine, Pyrazole and Oxazole in Agricultural Biotechnology as a New Plant Growth Regulating Substances / V. Tsygankova, Ya. Andrusevich, O. Shtompel, O. Romaniuk, M. Yaikova, A. Hurenko, R. Solomyanny, E. Abdurakhmanova, S. Klyuchko, O. Holovchenko, O. Bondarenko, V. Brovarets // *Int J Med Biotechnol Genetics* – 2017. – S2:002. – P.10 - 32.
8. Tsygankova V. Phytohormone-like effect of pyrimidine derivatives on regulation of vegetative growth of tomato / V. Tsygankova, Ya. Andrusevich, O. Shtompel, V. Kopich, R. Solomyanny, O. Bondarenko, V. Brovarets // *International Journal of Botany Studies* – 2018. – Vol. 3, №2. – P. 91-102.
9. Tsygankova V. Use of Oxazole and Oxazolopyrimidine to Improve Oilseed Rape Growth / V. Tsygankova, Ya. Andrusevich, V. Kopich, O. Shtompel, S. Pilyo, A. Kornienko, V. Brovarets // *Scholars Bulletin* – 2018. – Vol. 4, №3. – P. 301-312.
10. Tsygankova V.A. Using of [1,3]oxazolo[5,4-d]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole to improve the growth of soybean seedlings / V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrusevich, O.I. Shtompel, S.G. Pilyo, A.M. Kornienko, V.S. Brovarets // *Chemistry Research Journal* – 2018. – Vol. 3, №2. – P. 165-173.
11. Tsygankova V.A. Acceleration of vegetative growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) using [1,3]oxazolo[5,4-d]pyrimidine and N-sulfonyl substituted 1,3-oxazole / V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrusevich, O.I. Shtompel, S.G. Pilyo, A.M. Kornienko, V.S. Brovarets // *The Pharmaceutical and Chemical Journal* – 2018. – Vol. 5, №2. – P. 167-175.
12. Tsygankova V.A. Auxin-like effect of derivatives of pyrimidine, pyrazole, isoflavones, pyridine, oxazolopyrimidine and oxazole on acceleration of vegetative growth of flax / V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrusevich, O.I. Shtompel, O.V. Shablykin, A.O. Hurenko, R.M. Solomyanny, G.P. Mrug, M.S. Frasinuk, S.G. Pilyo, A.M. Kornienko, V.S. Brovarets // *International Journal of PharmTech Research* – 2018. – Vol. 11, №3. – P. 274-286.
13. Швидь С.Ф. Динаміка залишкових концентрацій пестицидів у сільськогосподарській продукції в умовах Полтавської області / С.Ф. Швидь, Л.М. Швидь, В.О. Наталочка, С.К. Ткаченко // *ВІСНИК Полтавської державної аграрної академії*. – 2010. – № 2. – С. 28 – 32.
14. Hąc-Wydro K. The studies on the toxicity mechanism of environmentally hazardous natural (IAA) and synthetic (NAA) auxin - the experiments on model *Arabidopsis thaliana* and rat liver plasma membranes / K. Hąc-Wydro, M. Flasiński // *Colloids Surf B Biointerfaces* – 2015. – Vol.130. – P. 53 - 60.
15. Celik I. Determination of toxicity of subacute treatment of some plant growth regulators on rats / I. Celik, Y. Tuluce // *Environ Toxicol.* – 2007. – Vol. 22, № 6. – P. 613 - 9.
16. Bukowska B. Toxicity of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid – Molecular Mechanisms / B. Bukowska // *Polish J. of Environ. Stud.* – 2006. – Vol. 15, № 3. – P. 365 - 374.
17. Voytsehovska O.V. Plant Physiology: Praktykum. / O.V. Voytsehovska, A.V. Kapustyan, O.I. Kosik, M.M. Musienko, O.P. Olkhovich, O.O. Panyuta, T.V. Parshikova, P.S. Glorious // Ed. Parshikova T.V.- Lutsk: Teren. - 2010. - 420 p.
18. Bang H. Statistical Methods in Molecular Biology. Series: Methods in molecular biology / H. Bang, X.K. Zhou, H.L. van Epps, M. Mazumdar (Eds.) – New York: Humana press – 2010. – Vol. 13, № 620. – P. 636.
19. Sauer M. Auxin: simply complicated. / M. Sauer, S. Robert, J. Kleine-Vehn // *Journal of Experimental Botany*. – 2013. – Vol. 64, № 9. – P. 2565 - 2577.

СИНТЕЗ НОВИХ ОКСАЗОЛІЛЗАМІЩЕНИХ ОКСИГЕНОВМІСНИХ БІОГЕТЕРОЦИКЛІВ

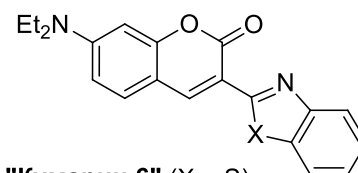
Шабликін О.В.¹, Волошенюк М.О.², Мерзисєвський Д.О.²,

Шабликіна О.В.², Броварець В.С.¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ,
brovarets@bpci.kiev.ua

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Відкриття та дослідження оксигеновмісних гетероциклів природного походження, таких як хромони, флаволи, ізофлаволи, кумарини, аурони тощо, не лише допомогли зрозуміти сутність деяких важливих біологічних процесів, але й посприяли створенню новітніх матеріалів з практично корисними властивостями [1]. Один із способів модифікації природних *O*-гетероциклів заснований на комбінації їх із різноманітними азолами та азінами. Особливо вдалим та комерційно успішним цей прийом виявився для групи флуоресцентних барвників ряду 3-гетарилкумаринів (рис. 1).



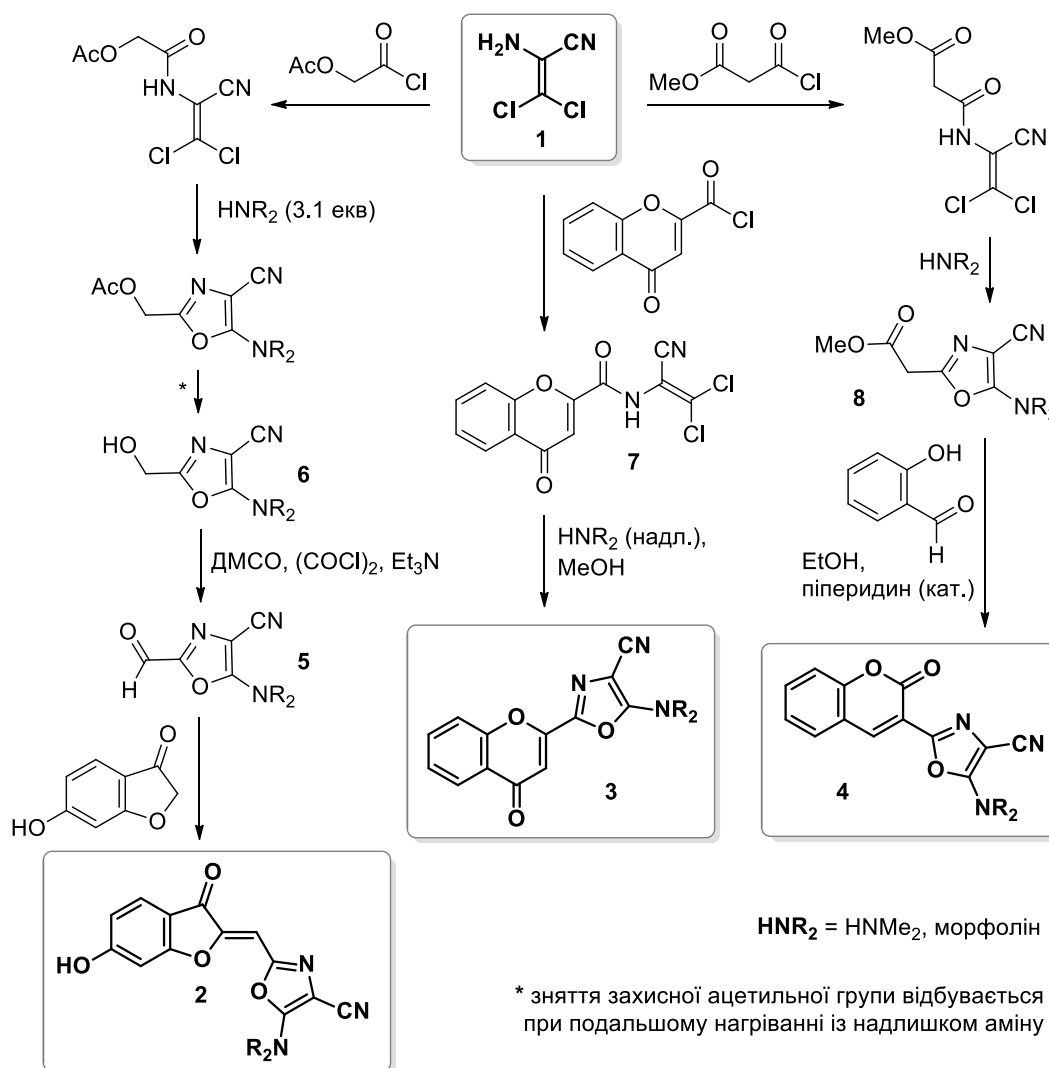
"Кумарин 6" (X = S)

"Кумарин 7" (X = NH)

"Кумарин 30" (X = NMe)

Рис. 1 Приклади комерційно доступних 3-гетарилкумаринів

Схема 1



У розвиток даного напрямку хімії оксигеновмісних гетероциклів нами було досліджено перспективи використання 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрилу **1** (ADAN) [2] для одержання хромонів, кумаринів та ауронів із оксазольним фрагментом. Потрібно вказати, що поліфункціональна сполука **1**, щойно була отримана, відразу добре зарекомендувала себе як основа для синтезу функціоналізованих гетероциклів [3, 4].

Для побудови кожного із видів цільових *O*-гетероциклічних похідних є свої, добре опрацьовані підходи, але багатоплановість та практично невичерпні синтетичні можливості ADAN дозволили нам отримати оксазольні похідні **2-4** усіх трьох досліджуваних груп оксигеновмісних біогетероциклів (схема 1).

Для синтезу ауронів зручною є кротонова конденсація метиленової ланки бензофуран-3(2*H*)-онів із ароматичними альдегідами. Необхідний для одержання оксазольних похідних **2** 5-аміно-2-форміл-4-ціаноксазол **5** був нами синтезований за реакцією Сверна із відповідного спирту **6**. Останній, в свою чергу, був отриманий послідовною дією на ADAN **1** хлорангідриду *O*-ацетилгліколевої кислоти та вторинного аміну з наступним амонілізом ацетатного фрагменту.

Щоб отримати оксазольні аналоги флавону **3**, нами було здійснено ацилювання хлорангідридом хромон-2-карбонової кислоти аміногрупи у складі ADAN. Подальша обробка амідів **7** вторинним аміном приводить одночасно до заміни одного із атомів Хлору на групу NR₂ та до формування оксазольного циклу.

Найбільш застосовною методологією для побудови кумаринових систем із ароматичним або гетероароматичним замісником у положенні 3 є конденсація за Кневенагелем саліцилових альдегідів із похідними (гет)арилоцтових кислот. Для реалізації такої синтетичної схеми нами вперше було отримано оксазолілацетати загальної форми **8**, що реагували з саліциловим альдегідом за стандартних для даного перетворення умов, утворюючи похідні кумарину **4**.

Таким чином, нами розроблено прості та надійні підходи до синтезу на основі 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрилу реагентів для утворення трьох груп оксигеновмісних біогетероциклів – ауронів, хромонів та кумаринів – із 5-аміно-4-ціаноксазол-2-ільним залишком. Запропоновані методики забезпечують досить широку варіативність замісників як в аміногрупі оксазолу, так і в *O*-гетероциклі; отже, дане дослідження має потенціал для подальшого розвитку.

1. Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Applications. Ed. Andersen Ø.M., Markham K.R. – CRC Press. Taylor & Francis Group, 2005. – 1256 p.

2. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. Studies of Nitriles. VII. Synthesis and Properties of 2-Amino-3,3-dichloroacrylonitrile (ADAN) // Chem. Pharm. Bull. – 1976. –24, No 5. – P. 912–923.

3. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. Studies of Nitriles. VIII. Reaction of N-Acyl Derivatives of 2-Amino-3,3-dichloroacrylonitrile (ADAN) with Amines. (1). A New Synthesis of 2-Substituted-5-(substituted amino)oxazole-4-carbonitriles and -4-N-acylcarbocamides // Chem. Pharm. Bull. – 1976. –24, No 5. – P. 924–940.

4. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. Studies of Nitriles. XI. Preparation and chemistry of Schiff Bases of ADAN, 2-Amino-3,3-dichloroacrylonitrile. A highly Effective Conversion into 2-Substituted-4(5)-chloroimidazole-5(4)-carbaldehydes // Chem. Pharm. Bull. – 1976. –24, No 5. – P. 960–969.

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ,
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

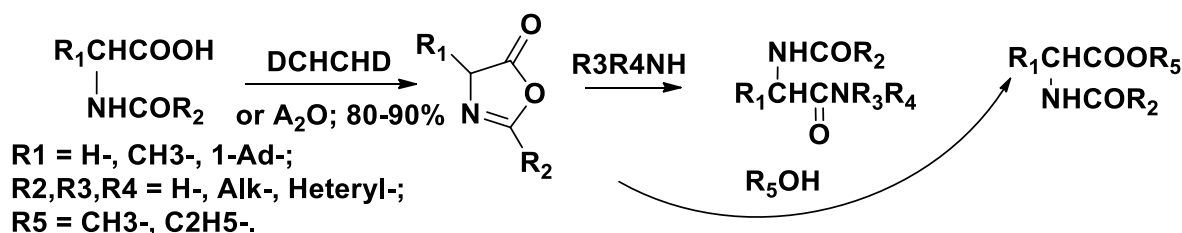
SYNTHESIS AND APPLICATION OF SOME ADAMANTYLCONTAINING DERIVATIVES OF NATURAL α -AMINOACIDS

Klimko Y.E., Semenova I.G.

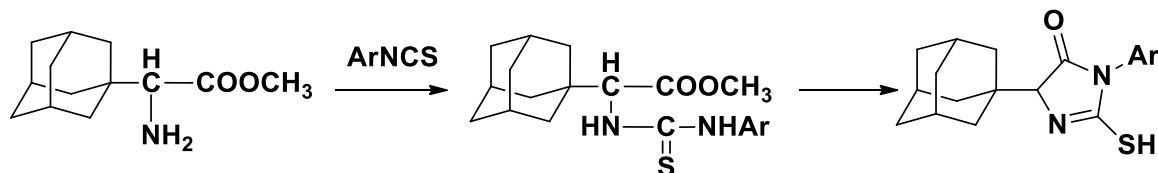
NTUU, Kiev politechnical institute. yeklimko@ukr.net

How reported earlier, amides of 1-adamantylglycine have high antivirus activity in vitro. These synthesis through N-acyl chloranhydrides gives low yields, and it's impossible in any cases.

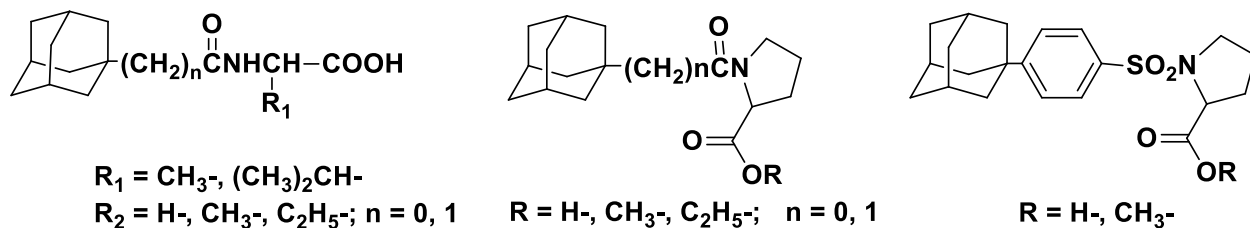
Oxazolones as intermediates during amides, hydrazides and esters of N-acyl- α -aminoacids synthesis possess the advatages to be produced under mild conditions with high yields and to open with the help of nucleophilic reagents. The yields of the dinal products in this method were 70-80%. Acetic anhydride and dicyclohexylcarbodiimide have been used in oxazolones syntheses as dehydrogenative agentes. The yields were 15-25% higher in the last case. The described method allows someone to use adamantylcontaining oxazolones for synthesis natural peptides analogies.



Thiohydantoines are formed by cyclization of α -aminoacids phenylthiocarbamoyl derivatives by acidic agentes action. This reaction is used for the determination aminoacids followance of peptides for Edman's. We have found that thioures forming under heating methyl-1-adamantyl glycine ester with various isothiocyanates in benzene give thiohydantoines spontaneously with quantitative yield. The PMR spectrums analysis has shown produced thiohydantoines to exist in solution as thioenol form exclusively. For example, $Ar = Ph$: 7.8 ppm, SH; 3.57 ppm, singlet CH. The obtained substances could be interesting as matters for biological study.



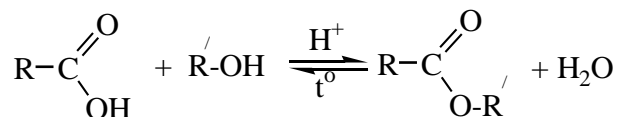
Enantiomeric derivatives of N-substituted α -aminoasides are used for chiral phases obtaining employed in GLC. We have obtained new N-adamantylcontaining esters of L- and D-alanine, L- and D-valine and L-proline, which are hydrolysed in alkaline medium to correspondive N-acyl- α -aminoacides.



AN INTERACTION OF CARBOXYLIC ACIDS WITH PHENOLS IN THE PRESENCE OF PHOSPHORYL CHLORIDE

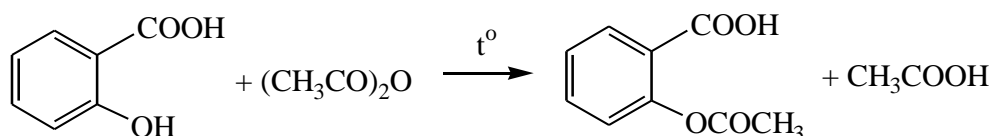
Lystvan V.V., Lystvan V.M.
Zhytomyr Ivan Franko State University
lystvan@ukr.net

The esterification reaction that provide interaction between carboxylic acids and alcohols to form esters has long been known.



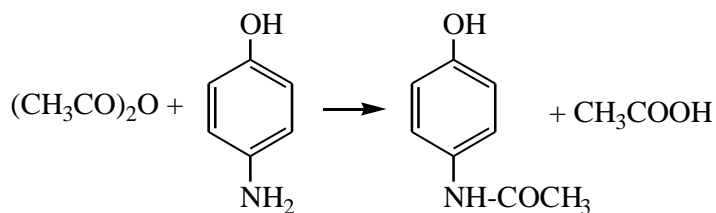
This reaction proceeds easily for primary alcohols and somewhat more difficult for secondary. Tertiary alcohols slowly react with acids, the interaction is accompanied by collateral reactions with significant decrease of the product yield.

Phenols are inactive in the esterification reaction and their interaction with carboxylic acids practically do not occur, therefore, their esters obtaining an active acylating reagents such as anhydrides or acyl halides are required. Thus, the known medication acetylsalicylic acid (aspirin) can be easily obtained by the interaction of salicylic acid with acetic anhydride. Salicylic acid (o-hydroxybenzoic acid) in this reaction acts as a phenol (reacting by its hydroxylic group).



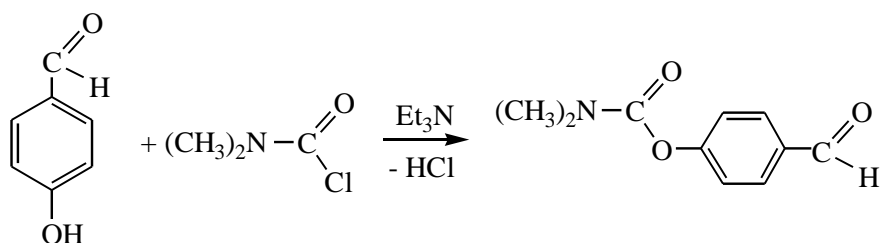
However, aminophenols react with the same acetic anhydride mainly by its amino group, for example so that in the synthesis of another known drug paracetamol:

Acyl chlorides are significantly more active acylating agents, including their action with phenols. Various substituted phenols containing other functional groups can be also used in the reaction. Thus an interaction of benzoyl chloride with a salicylic aldehyde (that contains simultaneously phenolic hydroxylic group) allowed us to obtain the ester 2-formylphenylbenzoate.



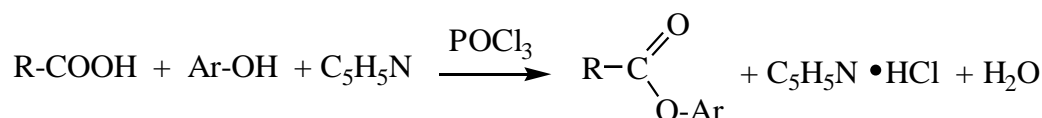
This one is a dense oily substance with a pleasant smell. The compound contains an unmodified aldehyde group in the molecule being therefore an aldehyde ester. This multifunctional aldehyde can be used in the synthesis of other more complex compounds.

Substituted carbamoyl chlorides can be applied as acylating agents, their activity however is much lower than conventional acyl chlorides. Thus the reaction of N, N-dimethylcarbamoyl chloride with 4-hydroxybenzaldehyde in the presence of triethylamine (for the HCl binding) lead us to obtaining of a derivative which is both an ester and an amide of carbonate acid. This compound belongs to the urethane class, which moreover contains an aldehyde group.



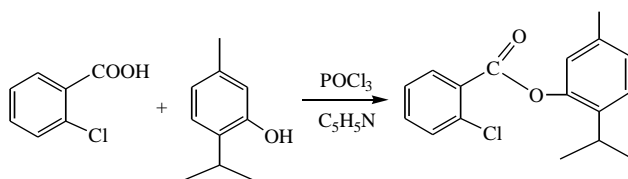
Acyl chlorides and anhydrides however are not always available reagents, moreover some of them, especially aromatic anhydrides are not active enough. Searching the other methods for the phenol esters obtaining we investigated an interaction of carboxylic acids with phenols in the presence of phosphoryl chloride. To bind the hydrogen chloride releasing in this reaction, pyridine was added to the reaction mixture. Despite the fact that carboxylic acids with phenols do not interact under the conditions of the esterification reaction, the presence of phosphoryl chloride leads to such interaction with the formation of phenol esters. It can be assumed that the intermediates in this reaction are acyl chlorides formed from carboxylic acids under action of POCl_3 . This reagent however is not commonly used for acyl chlorides obtaining. Such reagents as thionyl chloride, phosphorus trichloride, phosphorus pentachloride are mainly applied for this purpose. Moreover an action of PCl_5 on carboxylic acids produce, besides the acyl chlorides, also POCl_3 which does not react further.

The general scheme of investigated reaction is as follows:

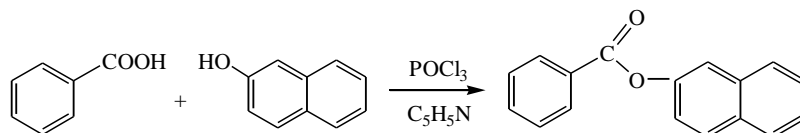


The water released as a reaction product could hinder for its subsequent flow, it binds however with phosphoryl chloride (hydrolysis), which is taken in excess.

This method we applied for reactions of some carboxylic acids (both aliphatic and aromatic) with cresols, p-bromophenol, p-chlorophenol and some others. Particularly thymol, which reactivity of the hydroxyl group is slightly reduced by the steric effects, due to which the obtaining of its esters is somewhat complicated, easily interacts in these conditions with carboxylic acids to form esters.



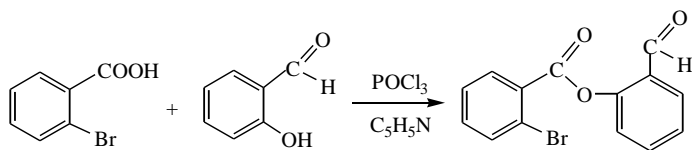
The reaction of naphthols occurs similarly.:



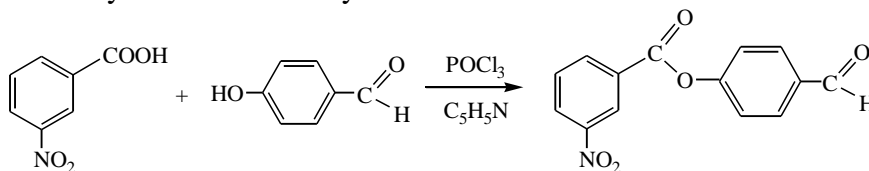
The application of this method allowed to obtain 2-naphthyl benzoate, other esters of 1-naphthol and 2-naphthol with various acids have been obtained as well.

Certain interest was to apply this reaction for phenols that contain other functional groups, particularly aldehyde along with hydroxyl. It was found that the aldehyde group in the of this reaction conditions will not undergo any changes. Esters containing aldehyde groups have been obtained; they can be used as complexed aldehydes for the synthesis of other classes compounds.

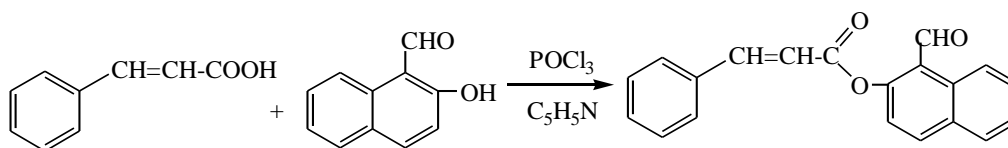
Thus, salicylic aldehyde reacts with carboxylic acids as phenol and gives the corresponding esters.



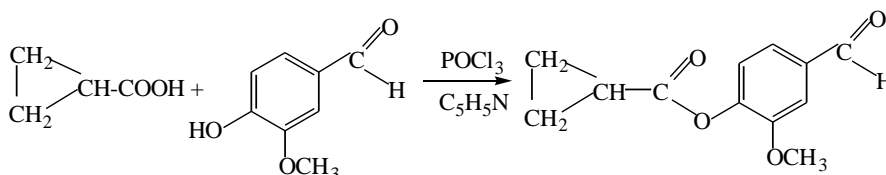
p-Hydroxybenzaldehyde reacts similarly.



The reactions of 2-hydroxynaphthoic aldehyde, particularly with cinnamic acid have been carried out:

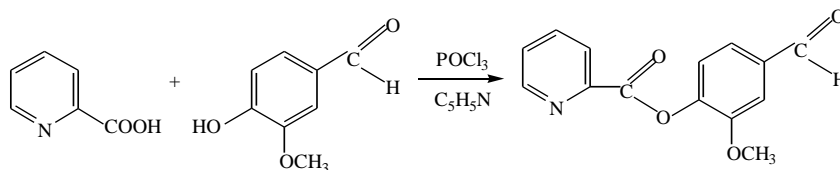


A number of aroyl oxybenzaldehydes have been derived from vanillin. Aromatic and heterocyclic carboxylic acids were entered in the reaction as well as aliphatic or alicyclic ones. As an example of alicyclic reagents is cyclopropylcarboxylic acid, which reacts under the conditions described with vanillin, forming the corresponding aldehyde.



The reaction product is a crystalline substance, although with a low melting point (61-62 °C).

Among the heterocyclic acids used in reaction were 2-, 3- and 4-pyridinecarboxylic acids, as well as 2-thiophenecarboxylic acid. The reaction scheme of pycolinic acid is:



Thus the possibility of phenol esters synthesis by the direct reaction of phenoles with carboxylic acids in the presence of phosphoryl chloride and pyridine have been proved and corresponding method have been elaborated. The synthesized substances, particularly phenolaldehydes derivatives contain an active aldehyde group in their molecules as well as fragments of natural substances (salicylic aldehyde, vanillin, thymol, cinnamic acid, pyridine cycles) and can be applied as intermediates in subsequent reactions for the synthesis of new compounds with a potential physiological activity.

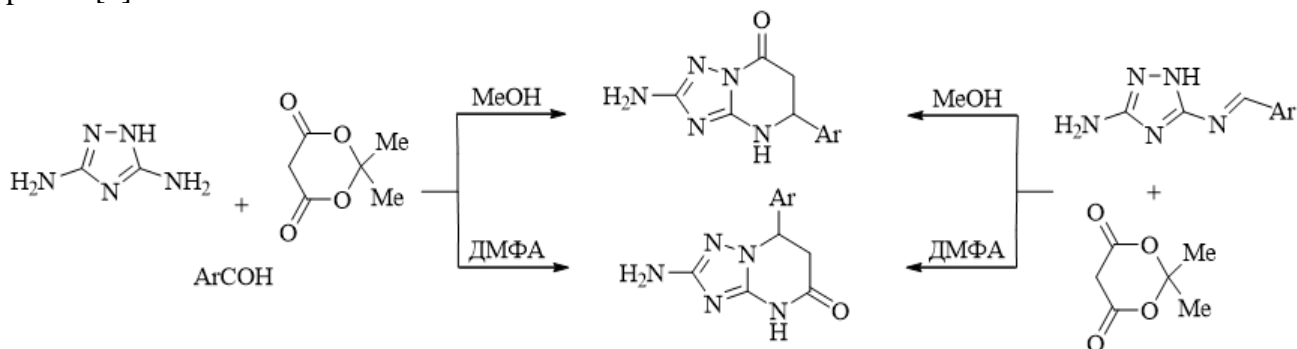
MELDRUM ACID IN REACTIONS WITH BENZALDEHYDE DERIVATIVES AND 2,6-DIAMINOPYRIMIDINE-4-OLS

Marchenko K., Zamigaylo L., Kolos N.

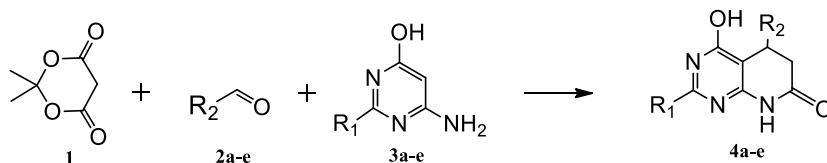
V. N. Karazin Kharkiv National University

katrin_marchenko@yahoo.com

The aim of the work was to study the products of three-component condensations involving Meldrum acid, 6-aminopyrimidine derivatives and substituted benzaldehyde. The interaction of aminoazoles (5-amino-3-R-1H-1,2,4-triazole, 3-methyl-5-amino-1H-pyrazole, 1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazole) with aromatic aldehydes and Meldrum acid was studied by one of us and it was shown that the reaction is accompanied by the destruction of 1,3-dioxane-4,6-dione cycle with the formation of azolopyrimidine systems [1]. Then it was found that in case of 3,5-diamino-1,2,4-triazole under the kinetic control of the reaction (solvents – MeOH, EtOAc-Py), 7-oxo derivatives form, whereas in DMFA (thermodynamic control) 5-oxo derivatives of triazolopyrimidine prevail[2].



We showed that the heating of the aromatic aldehydes, Meldrum acid and 2-substituted 4-hydroxy-6-aminopyrimidine in 2-methoxyethanol is also accompanied by elimination of the acetone and carbon dioxide molecules with the formation of pyridopyrimidine **4a-e**.



2a-e: **a** $R_2 = 2\text{-F-4-ClC}_6\text{H}_3$, **b** $R_2 = 2,4\text{-(F)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **c** $R_2 = 2\text{-F-6-ClC}_6\text{H}_3$, **d** $R_2 = 2,5\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **e** $R_2 = 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$;

3a-e: **a** $R_1 = \text{C}_3\text{H}_5\text{S}$, **b** $R_1 = \text{EtN(C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$, **c** $R_1 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, **d** $R_1 = \text{O(C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$, **e** $R_1 = \text{H}_2\text{N}$

The reaction chemistry consists in the interaction of the aromatic aldehyde and Meldrum acid that leads to the product of Knoevenagel's condensation. Further interaction of the α , β -unsaturated compound with the most nucleophilic center of amines, the C5 atom, and the next cyclocondensation makes it possible to get products **4a-e**. Their structure and composition are given in the work with the current NMR ^1H spectra and elemental analysis.

1. Chebanov V. A. Multicomponent heterocyclization reactions with controlled selectivity / V. A. Chebanov, S. M. Desenko // Chemistry of heterocyclic compounds. – 2012. – No. 4. – p. 607-625.

2. Lipson V. V. Cyclocondensation of 3,5-diamino-1,2,4-triazole with benzaldehyde and Meldrum acid / V. Lipson, M. G. Shirobokova, V. V. Borodina // Ukr. chem. Journal. – 2005. – T. 71, No. 6. – p. 95-99.

7-ПІПЕРАЗИН-1-ІЛ[1,3]ОКСАЗОЛО[4,5-*D*]ПІРИМІДИНИ ЯК НОВІ АНТИРАКОВІ АГЕНТИ

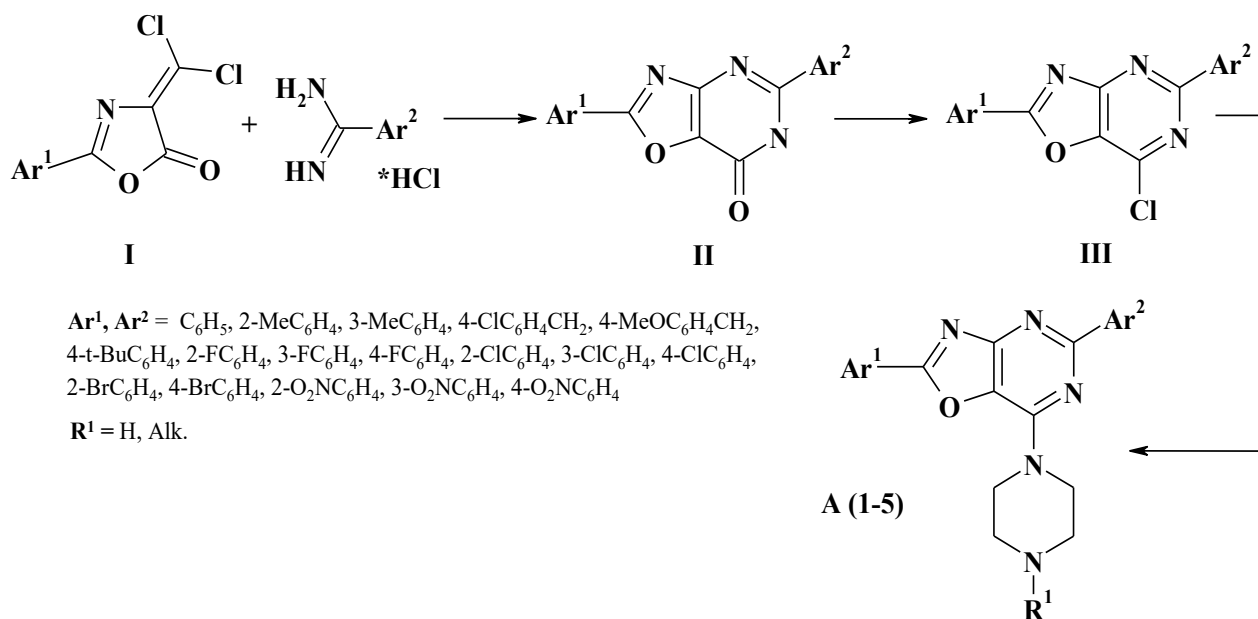
Абдурахманова Е.Р., Велігіна Є.С., Пільо С.Г., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
esma14617@gmail.com

Згідно даних ВООЗ ракові захворювання є однією з основних причин смерті в світі. Це обумовлює сучасні провідні біотехнологічні та світові фармацевтичні компанії, що виробляють основну масу препаратів, направлених на боротьбу з цим захворюванням, розробляти та удосконалювати методи синтезу нових низькомолекулярних сполук, які є конформаційно компактними і містять у своєму складі різноманітні гетероциклічні фрагменти. Найбільш відповідним та перспективним напрямком є пошук нових ефективних ліків, що поєднують в одній синтетичній молекулі декілька біологічно активних гетероциклічних центрів. Треба відмітити, що на даний час відомо багато структур з вираженою протипухлинною активністю, що містять фрагменти піперазину [1-4], піримідину [5,6] та оксазолу [7-11], і тому об'єднання цих гетероциклічних фрагментів в одну структуру з подальшим дослідженням її активності є актуальним та ефективним підходом.

Таким чином, нами було синтезовано неописані раніше представники сполук, які містять фрагмент 7-піперазин-1-іл[1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідину, та протестовано їх на протипухлинну активність *in vitro* стосовно 60 ліній ракових клітин.

У якості вихідних продуктів для синтезу 7-піперазинзаміщених [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів (А) були вибрані доступні 2-арил-4-дихлорометилен-1,3-оксазол-5(4*H*)-они (І) [12], які при взаємодії з гідрохлоридами ариламінів в присутності триетиламіну та наступним нагріванням в піридині дають відповідні продукти циклоконденсації – 2,5-діарил[1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідин-7(6*H*)-они (ІІ). В подальшому, при обробці останніх трихлорокислом фосфору в присутності *N,N*-диметиланіліну були одержані 2,5-діарил-7-хлор[1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідини (ІІІ), які при взаємодії з піперазинами давали відповідні 2,5-діарил-7-піперазин-1-іл[1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідини (А).



Біологічні дослідження. Протипухлинні властивості синтезованих сполук загальної формули (**A**) досліджували в Національному інституті раку США (National Cancer Institute, Bethesda, Maryland, USA) на 60 лініях ракових клітин - представників лейкемії (лінії CCRF-CEM, HL-60 (TB), K-562, MOLT-4, RPMI-8226, SR), меланоми (лінії LOX IMVI, MALME-3M, M14, MDA-MB-435, SK-MEL-2, SK-MEL-28, SK-MEL-5, UACC-257, UACC-62); раку легенів (лінії A549/ATCC, EKVX, HOP-62, HOP-92, NCI-H226, NCI-H23, NCI-H322M, NCI-H460, NCI-H522), товстої кишки (лінії COLO 205, HCC-2998, HCT-116, HCT-15, HT29, KM12, SW-620), мозку (лінії SF-268, SF-295, SF-539, SNB-19, SNB-75, U251), яєчників (лінії IGROV1, OVCAR-3, OVCAR-4, OVCAR-5, OVCAR-8, NCI/ADR-RES, SK-OV-3), нирок (лінії 786-0, A498, ACHN, CAKI-1, RXF 393, SN12C, TK-10, UO-31), простати (лінії PC-3, DU-145) і грудей (лінії MCF7, MDA-MB-231/ATCC, HS 578T, BT-549, T-47D, MDA-MB-468).

Всі сполуки (**A**), що проходили тестування при концентрації 10^{-5} моль/л, проявили високу активність. Тому їх додатково випробували на тих же 60 лініях ракових клітин в п'яти різних концентраціях: 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} та 10^{-8} моль/л. На основі даних таких експериментів для сполук **A1-A5** були розраховані три концентраційних параметри, середні значення яких (в мкМ) наведені в таблиці 1. При цьому: GI_{50} – концентрація сполуки, яка викликає пригнічення росту 50% клітин; TGI – концентрація сполуки, що приводить до повного інгібування росту клітин; LC_{50} – концентрація сполуки, яка викликає загибель 50% пухлинних клітин.

Таблиця 1. Результати поглибленого *in-vitro* скринінгу окремих представників 7-піперазинзаміщених [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів (**A**) по відношенню до ракових клітин.

Лінії раку	Лейкемія	Рак легень	Рак товстої кишки	Рак ЦНС	Меланома	Рак яєчників	Рак нирок	Рак простати	Рак мол. залози	MG-MID
A1 (Ar¹=Ph, Ar²=Tol, R¹=H)										
GI₅₀	1.70	2.04	3.24	1.78	3.16	2.57	2.19	1.70	2.63	2.34
TGI	3.80	6.17	5.62	3.47	5.50	5.13	4.07	3.16	5.89	4.90
LC₅₀	17.78	13.49	9.55	9.33	10.97	10.47	7.76	5.89	16.60	11.22
A2 (Ar¹=Tol, Ar²=Ph, R¹=H)										
GI₅₀	0.22	0.83	0.30	0.55	1.32	0.45	0.50	0.50	0.55	0.53
TGI	0.51	2.09	0.66	1.26	2.51	1.12	1.15	1.66	1.70	1.29
LC₅₀	3.80	5.01	1.70	2.82	4.68	3.31	2.88	4.57	4.90	3.47
A3 (Ar¹=Tol, Ar²=Tol, R¹=H)										
GI₅₀	0.51	10.96	1.78	8.71	9.78	190.55	6.02	1.70	10.72	5.01
TGI	1.66	22.39	5.13	24.55	17.38	10.72	12.02	3.31	27.54	11.75
LC₅₀	6.46	40.74	10.47	44.67	32.36	20.89	22.91	6.31	39.81	26.30
A4 (Ar¹=Ph, Ar²=Ph, R¹=Et)										
GI₅₀	2.13	5.13	3.02	2.46	4.37	3.24	2.09	4.68	2.40	3.09
TGI	21.38	30.20	24.55	17.38	20.42	18.20	14.45	>100	8.91	19.50
LC₅₀	>100	>100	67.61	46.77	37.15	45.71	50.12	>100	44.67	57.54
A5 (Ar¹=Ph, Ar²=Ph, R¹=CH₂CH₂OH)										
GI₅₀	3.02	2.69	2.63	2.29	5.62	2.29	5.01	3.31	2.09	3.16
TGI	14.45	25.70	33.11	14.45	56.23	20.89	24.55	>100	4.47	22.39
LC₅₀	54.95	>100	64.57	38.91	70.80	64.57	69.18	>100	58.88	66.07

Результати поглибленого дослідження сполук **A1-A5** підтвердили їх високий протипухлинний потенціал. Необхідно відмітити високий рівень інгібування (GI_{50}) в

мікромолярних концентраціях всіх розглянутих похідних 7-піперазинзаміщених [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідинів (**A**). Середні значення по всіх 60-ти лініям раку коливаються в діапазоні від 0.53 до 3.16 мкМ. Дослідження цитостатичної (TGI) та цитотоксичної активності (LC₅₀) показали наявність залежності між активністю та будовою сполук (**A**). Зокрема, введення аліфатичних замісників в піперазиновий фрагмент (**R**¹ = **Alk**) значно зменшує цитостатичну та цитотоксичну активність. Так, середні значення TGI та LC₅₀ по всіх 60-ти лініям раку для сполук **A1-A3** коливаються в межах 1.29-11.75 мкМ та 3.47-26.30 мкМ відповідно. А для сполук **A4, A5** ці значення знаходяться в межах 19.50-22.39 мкМ та 57.54-66.07 мкМ відповідно.

Таким чином, синтезовані нами нові 7-піперазинзаміщені [1,3]оксазоло[4,5-*d*]піримідини (**A**) проявили високу протипухлинну активність *in vitro* стосовно 60 ліній ракових клітин і можуть бути основою для створення антиракових препаратів.

1. Charehsaz M., Gürdal E.E., Helvacioğlu S., Yarim M. Toxicological Evaluation of Benzothiazole Derivatives Carrying Piperazine Ring // Marmara Pharmaceutical Journal. – 2017. – 21/2. – P. 243-250.

2. Abdel-Aziz A.A.-M., El-Azab A.S., Alanazi A.M., Asiri Y.A., Al-Suwaidan I.A., Maarouf A.R., Ayyad R.R., Shawer T.Z. Synthesis and potential antitumor activity of 7-(4-substituted piperazin-1-yl)-4-oxoquinolines based on ciprofloxacin and norfloxacin scaffolds: in silico studies // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. – 2016. – 31(5). – P. 796-809.

3. Chetan B., Bunha M., Jagrat M., Sinha B.N., Saiko P., Graser G., Szekeres T., Raman G., Rajendran P., Moorthy D., Basu A., Jayaprakash V. Design, synthesis and anticancer activity of piperazine hydroxamates and their histone deacetylase (HDAC) inhibitory activity // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2010. – 20(13). – P. 3906-3910.

4. Gurdal E.E., Yarim M., Durmaz I., Cetin-Atalay R. Cytotoxic Activities of some Novel Benzhydrylpiperazine Derivatives // Drug Res (Stuttg). – 2013. – 63(03). – P. 121-128.

5. Ahmed S.M., Awad N.M., Haffez H.R. Synthesis, Anticancer Activity and Molecular Docking Study of Some Novel 2-Thiouracil Sulfonamide Derivatives // Pharmacophore. – 2018. – 9(1). – P. 30-41.

6. Ismail N.S.M., Ali E.M.H., Ibrahimc D.A., Serya R.A.T., Abou El Ella D.A. Pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine based scaffold derivatives targeting kinases as anticancer agents // Future Journal of Pharmaceutical Sciences (FJPS). – 2016. – 2(1). – P. 20-30.

7. Liu X.H., Liu H.F., Pan C.X., Li J.X., Bai L.S., Song B.A., Chu X.F. Novel 5-Methyl-2,4-Disubstitued-Oxazole Derivatives: Synthesis and Anticancer Activity // Lett. Drug Des. Discov. – 2010. – 7(4). – P. 238.

8. Schobert R., Biersack B., Dietrich A., Effenberger K., Knauer S., Mueller T. 4-(3-Halo/amino-4,5-dimethoxyphenyl)-5-aryloxazoles and -*N*-methylimidazoles That Are Cytotoxic against Combretastatin A Resistant Tumor Cells and Vascular Disrupting in a Cisplatin Resistant Germ Cell Tumor Model // J. Med. Chem. – 2010. – 53(18). – P. 6595-6602.

9. El-All A.S.A., Osman S.A., Roaiah H.M.F., Abdalla M.M., El Aty A.A.A., El-Hady W.H. Potent anticancer and antimicrobial activities of pyrazole, oxazole and pyridine derivatives containing 1,2,4-triazine moiety // Med. Chem. Res. – 2015. – 24(12). – P. 4093-4104.

10. Zhou H., Cheng J.Q., Wang Z.S., Chen F.H., Liu X.H. Oxazole: A Promising Building Block for the Development of Potent Antitumor Agents // Curr. Top. Med. Chem. – 2016. – 16(30). – P. 3582-3589.

11. Suh J.H., Yum E.K., Cho Y.S. Synthesis and Biological Evaluation of *N*-Aryl-5-aryloxazol-2-amine Derivatives as 5-Lipoxygenase Inhibitors // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). – 2015. – 63(8). – P. 573-578.

12. Drach B.S., Miskevich G.N. Reaction of azlactone of alpha-benzamido-beta, beta-dichloroacrylic acid with amines and alcohols // Russ. J. Organ. Chem. – 1974. – 10. – P. 2315-2319. (Chem. Abstr. 1975, 82: 72843t).

ГЛЮКОЗИДИ ЯК КОМПОЗИЦІЙНІ СКЛАДОВІ КОСМЕТИЧНИХ ПРОДУКТІВ

Андрошук С.П., Пилипенко Т.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», androshchucks@gmail.com

Глюкозиди являють собою велику групу ефіроподібних речовин, що зустрічаються майже виключно в рослинному світі. Це дуже м'які сурфактанти, ніжні очищуючі компоненти, які не сушать шкіру. Вони є ідеальними композиційними складовими м'яких піномийних косметичних продуктів (ПКП) з низькою подразнюючою дією, особливо для чутливої шкіри [1]. Глюкозиди як композиційні складові ПКП – амфотерні поверхнево-активні речовини (ПАР). Одним із таких представників глюкозидів є кокоглюкозид (рис. 1).

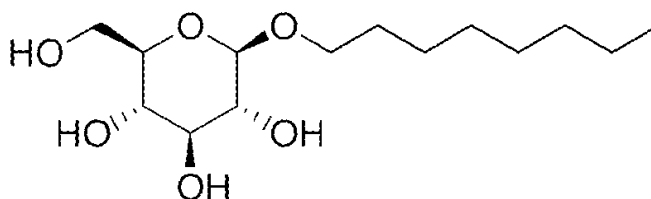


Рисунок 1. Структурна формула кокоглюкозида

Кокоглюкозид – натуральна амфотерна ПАР, яку отримують із тензидів (миючої речовини), кокосового масла і крохмалю. Вона дуже м'яка і добре переноситься шкірою. Коко-глюкозид входить до складу різних косметичних продуктів: очищуючі вологі серветки, пінки для вмивання, шампуні, сонцезахисні спреї, шампуні і гелі для душу 2 в 1, гелі для купання і вмивання, засоби для купання немовлят тощо. Ця композиційна складова є особливо м'якою піноутворюючою речовиною, яка сприяє зняттю бруду і утворенню піни в піномийному косметичному продукті. Протипоказанням до наявності та використання кокоглюкозиду є його індивідуальна непереносимість [2].

Завдяки яскраво вираженим окклюзивним властивостям (здатності утворювати на поверхні шкіри найтоншу захисну плівку) кокоглюкозид прекрасно захищає, пом'якшує і розгладжує шкіру. Зволожуючі, протизапальні та поживні властивості кокосового масла, що входить до складу кокоглюкозиду, дозволяють йому виступати в якості чудового пом'якшувачого компоненту. Клінічно доведено ефективність кокоглюкозиду в процесі догляду за волоссям та шкірою голови. Рівномірно розтікаючись по волоссяному покриву, кокоглюкозид у кілька разів знижує втрати природного білка з волосся під час миття, насичує волосся і шкіру голови живлющою вологою, а також надійно захищає волоссяні волокна від набухання та пошкоджень у процесі розчісування або витирання рушником [1,2].

Таким чином, глюкозиди – важливі композиційні складові різного призначення косметичних продуктів. Вони не тільки безпечні, а й корисні компоненти у їх складі. Найуживанішим із представників глюкозидів є кокоглюкозид. Це необхідна складова цілого ряду щодня використовуваних на сьогодні косметичних продуктів, якими є, наприклад, очищувальні гелі, скраби для тіла, мила і гелі для душу, засоби по догляду за волоссям (шампуні, кондиціонери).

1. Тетяна Пилипенко, Олена Чигиринець, Вікторія Воробйова, Вероніка Єфімова. Дослідження фізико-хімічних показників якості піномийних косметичних засобів // Технічні науки та технології. – 2016. - № 1(3). – С. 222 – 228.

2. Суворов А.В. Справочник по клинической токсикологии. – Нижний Новгород: Издательство НГМА, 1996. – 180 с.

СИНТЕЗ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ Zn/Al ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ АКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ IN SITU

Бей І.М.¹, Тімімець М.М.², Будзінська В.Л.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, irynabei@meta.ua

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Створення нових полімерних композитів залишається актуальним завданням хімії високомолекулярних сполук, оскільки дозволяє регулювати властивості матеріалів відповідно до експлуатаційних потреб шляхом поєднання «можливостей» традиційних індивідуальних полімерів з одним і більше компонентами різної природи. В якості останніх можуть використовуватися як інші полімери, так і наповнювачі. Цікавими і перспективними наповнювачами для створення полімерних композитів є синтетичні шаруваті гідроксиди (англ. layered double hydroxides, LDH), які знайшли своє застосування як каталізатори, аніоніти, носії біологічно активних сполук тощо. LDH складаються з пластинок, подібних до мінералу бруситу, в яких двовалентний катіон (Mg^{2+} , Zn^{2+} або Ni^{2+}) частково заміщений на тривалентний (Al^{3+} , Fe^{3+} або Mn^{3+}). Надлишковий заряд, що виникає внаслідок такого заміщення, компенсується аніонами (неорганічними або органічними), що знаходяться у міжшаровому просторі LDH. Аніони певного типу можна ввести у LDH як під час синтезу (співосадження з відповідними солями), так і у вже готовий LDH (шляхом обміну або за допомогою метода реконструкції) [1]. Полімерні композити, наповнені розшарованим LDH, мають покращені механічні, термічні властивості і вогнестійкість порівняно з ненаповненими полімерами. В свою чергу, розшарування (ексfolіація) LDH та його рівномірний розподіл покращуються при підвищенні спорідненості поверхні наповнювача та полімерної матриці. З цією метою як компенсуючі іони у міжшаровий простір LDH вводять різноманітні органічні аніони (наприклад, додецилсульфат). Особливий інтерес викликають полімерні композити отримані з LDH, що містить інтеркальований мономер, з наступною полімеризацією матриці in situ. Як правило, мономер вводять у шаруватий наповнювач шляхом обмінної реакції з неорганічними компенсуючими аніонами (CO_3^{2-} , Cl^- або NO_3^-) [2].

Метою даної роботи був синтез LDH на основі Zn/Al, що містять як компенсуючі іони аніони акрилової кислоти введені до міжшарового простору LDH на стадії синтезу подвійних гідроксидів. LDH синтезували з нітратів цинку та алюмінію взятих у мольному співвідношенні 1:0,5 за загальною методикою [3] із заміною натрій карбонату на натрієву сіль акрилової кислоти. Синтез проводили при значенні pH ~ 10. Після завершення синтезу подвійного гідроксиду отриманий осад промивали дистильованою водою до нейтральної реакції середовища. Наявність акрилат-іонів у синтезованому LDH підтверджували за допомогою ІЧ-спектроскопії. На спектрі органомодифікованого LDH, окрім типових для подвійних гідроксидів смуг поглинання, присутня смуга валентних коливань подвійного C=C зв'язку з максимумом 1640 cm^{-1} , а також характеристичні смуги асиметричних та симетричних коливань карбоксилатного аніону з максимумами, відповідно, 1557 та 1400 cm^{-1} . Методом об'ємного аналізу (окисно-відновне титрування) встановлено, що вміст іонів акрилової кислоти в синтезованому шаруватому наповнювачі становить близько 0,7 ммоль на 1 г LDH.

1. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., Hirlekar R.S. Layered double hydroxides: A review // J. Sci.&Ind. Research. – 2009. – V.68. – p. 267-272.

2. Taviot-Guevo Ch., Leroux F. In situ polymerization and intercalation of polymers in layered double hydroxides // Struct. Bond. – 2006. – V. 119. – p. 121-159.

3. Starukh G., Rozovik O., Oranska O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – V.11. – 228 (10 p.).

ЕФЕКТИВНІ ВОДНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ ДИСПЕРСІЇ ДЛЯ РОСЛИННИЦТВА

Брикова О. М.¹, Травінська Т.В.¹, Робота Л.П.¹, Савельєв Ю.В.¹, Білявська Л.О.²

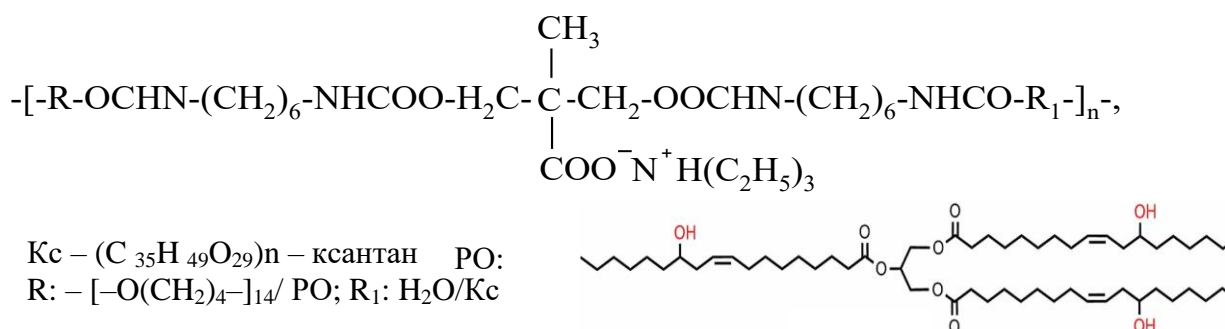
¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ, alexandra.brykova@gmail.com

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАНУ

Нагальною проблемою успішного економічного розвитку України є підвищення продуктивності сільськогосподарських (с/г) культур. Перешкодою для реалізації сталого розвитку сільського господарства є різноманітні патогенні ґрунтові збудники захворювань культурних рослин, які спричиняють до 50% втрат урожаю. Як правило, для боротьби з хворобами с/г рослин використовуються екологічно шкідливі пестициди. Але останнім часом сучасна агрохімія націлена на створення нових економічно та екологічно доцільних полімерних біологічно-активних матеріалів (БАПМ), які мають суттєві переваги над мономірними біологічно активними матеріалами.

Ця робота присвячена створенню нових БАПМ для пролонгованого фітопротекторного, імуні- та ріст стимулюючого впливу на с/г рослини та зменшення інтенсивності процесів транспірації при посухах на основі іономерних поліуретанів (ПУ) на водній основі з використанням природно поновлюваної сировини рослинного та біотехнологічного походження і БАС - продуктів мікробного синтезу.

Для одержання БАПК синтезовано як матриці ряд плівкотвірних іономерних поліуретанів (ПУ) на основі поліокситетраметиленгліколю-1000 (R), 1,6-гексаметилендіізоціанату, 1,3-диметилолпропіонової кислоти і полісахариду ксантану (Кс до 20% мас.) [1] та полісахарид-олієвмісні ПУ, що містять до 20% Кс та до 20% рицинової олії (РО). Елементарний ланцюг олігомеру представлено на схемі:



На основі відібраних за результатами корегування складу ПУ-матриць (вміст сухої речовини 0,3 %) шляхом хімічної та фізичної іммобілізації субстанції мікробного походження – біопрепарата «Аверком-Н» (0,01% розчин) з нематоцидною та рістстимулюючою дією, отриманого в ІМВ ім. Д.К.Заболотного НАН України на базі селекціонованого вітчизняного високоефективного продуцента авермектину – *Streptomyces avermitilis* ІМВ Ас-5015 [2], створено ряд БАПМ. При хімічній іммобілізації аверком вводили на стадії подовження ланцюга по ходу синтезу, тоді як фізичну іммобілізацію проводили шляхом змішування ПУ дисперсії з аверкомом. Слід зазначити, що всі авермектин-вмісні препарати, які на даний час застосовують в Україні, є іноземного виробництва.

При хімічній іммобілізації відбувається ковалентне зв'язування «Аверком-Н» з полімерною матрицею, що гарантує тривале зберігання с/г рослин за рахунок пролонгованої деградації БАПМ та повільного вивільнення «Аверком-Н», що головним чином визначає фітопротекторну дію. Про хімічне модифікування аверкомом поліуретанової матриці свідчить збільшення інтенсивності піків в області 1700 см⁻¹ - 1718 см⁻¹ (крива 3) порівняно з ПУ вихідним (рис. 2).

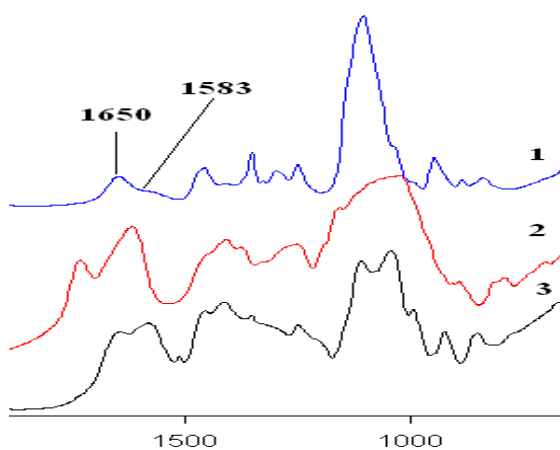


Рис.2. ІЧ спектри ПУ, фізично (ф) та хімічно (х) іммобілізованих «Аверком-Н»: 1 – ПУ-вихідне, 2 – ПУ/ АВ_ф, 3 -ПУ/АВ_х

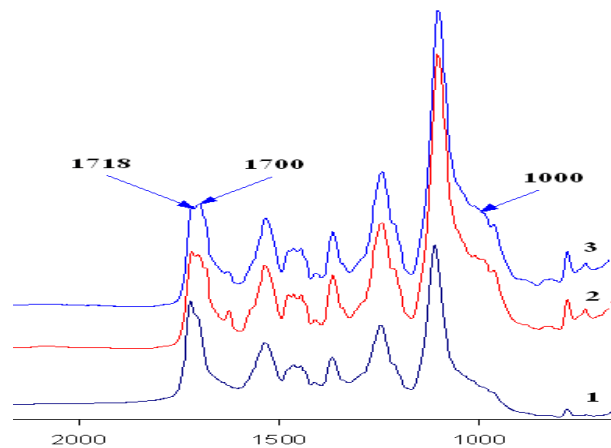


Рис.3. ІЧ спектри: 1 – модельна сполука АВ/Кс, 2 – Кс (2), 3 – АВ

Фізична іммобілізація «Аверком-Н» за рахунок утворення водневого зв'язку ПУ–«Аверком-Н» забезпечує коротко- та середньотривале фіксування «Аверком-Н», а отже сприяє наданню регульованої імуно- та ріст стимулюючої активності (рис.3). На модельній реакції Кс/АВ підтверджено фізичне модифікування полісахариду про що свідчить зміна деформаційних коливань NH при 1583 см^{-1} - 1650 см^{-1} (крива 1).

Можливість регулювання процесу деградації шляхом варіювання морфологічних особливостей (аморфна/аморфно-кристалічна структура) ПУ та перерозподіл системи Н-зв'язків під час фрагментації макромолекули ПУ є чинниками вивільнення БАС. Тобто шляхом варіювання складу ПУ та способу іммобілізації «Аверкому-Н» можна контролювати швидкість вивільнення «Аверкому-Н» з полімерної матриці, що надає багатофункціональний характер дії БАПМ.

Ефективність дії одержаних БАПМ різної концентрації (при багаторазовому розведенні їх водою) оцінено по приросту біомаси після передпосівної обробки насіння зернових культур та капусти пекінської «Мішель», а також при обробці сходів рослин в лабораторних умовах та в теплиці.

Обробка насіння пшениці 0,3% розчином створених на основі ПУ БАПМ сприяє підвищенню приросту біомаси на 11,6 - 28,6% (порівняно з обробкою біопрепаратом «Аверком-Н»). При цьому, порівняно з обробкою насіння, концентрація робочого розчину в 2,5 рази менша внаслідок розведення водою. Передпосівна обробка насіння капусти пекінської в лабораторних умовах одержаними БАПМ сприяє приросту довжини стебел (40-55%), коренів (54-148%) і біомаси (24-28%), що значно перевищує вказані показники як при застосуванні окремо ПУ і ПУ/РО/Кс, так і біологічно активного препарату «Аверком-Н». Аналогічний ефект спостерігається і при вирощуванні обробленого насіння капусти пекінської за вегетаційних умов теплиці на природному та штучно створеному інфекційному фонах.

Одержані результати свідчать, що створені новітні БАПМ, за умови передпосівної обробки насіння, завдяки використанню розроблених ПУ матриць характеризуються: - здатністю до контрольованої деградації в умовах довкілля, що забезпечує пролонгований характер вивільнення БАС, економічну доцільність та екологічну безпеку; - фітопротекторним, імуно- та ріст стимулюючим синергічним ефектом дії, незалежно від інфекційного фону, та адаптогенною активністю; - відсутністю необхідності багаторазової обробки рослин, на відміну від використання індивідуальних БАС; - малими витратними нормами за рахунок багаторазового розведення водою; - суттєвим приростом біомаси с/г

рослин, який зумовлює підвищення врожайності; - покращанням якості продукції; - покращенням агроєкосистеми, виходячи з аналізу мікробіоти ґрунту.

Застосування створених БАПМ на основі ППУ з природно поновлювальними складниками та «Аверком-Н» дозволяє підвищити резистентність с/г культур до біотичних і абіотичних стресів, підвищити врожайність, покращити якість отриманої продукції та зменшити пестицидне навантаження на біосферу, що створює передумову мікробіологічного контролю ґрунтових фітопатогенів впливаючи, таким чином, на родючість ґрунту.

Дослідження виконуються в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва».

1. Травінська Т.В., Брикова О.М., Савельєв Ю.В. Деградуєчі іономерні поліуретани на основі рослинної олії та полісахариду: отримання та властивості // Травінська.// Доповіді НАН України. – 2016.– № 12. – С. 82-89.

2. Патент 69639 Україна, МПК C12N 1/20, C12P 17/02, C12P 17/18, C12P 19/62, C12R 1/465. Штам *Streptomyces avermitilis* – продуцент авермектинів, речовин антипаразитарної дії / Г.О. Іутинська, В.Є. Козирицька, О.В. Валагурова, М.С. Муквич, Л.О. Білявська, Т.В. Петрук; заявник та патентотримувач Київ: наук.-дослід. ін-т мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного. – № 200310979; заявл. 31.10.03; опубл. 15.08.06, Бюл. № 8.

ЗАСТОСУВАННЯ АЛЬДЕГІДІВ ФУРАНОВОГО РЯДУ У СИНТЕЗАХ ГАНЧА

Вахула А.Р.¹, Лаба Є.-О.В.¹, Лучечко В.Б.¹, Максимович І.Р.²,

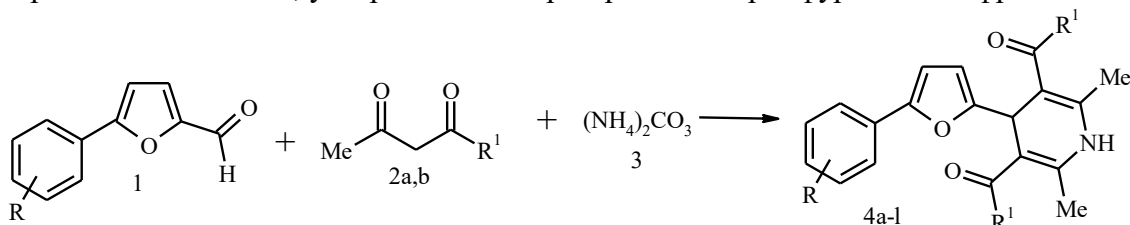
Литвин Р.З.¹, Кінжибало В.В.³, Горак Ю.І.¹, Обушак М.Д.¹.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, yakhula@gmail.com

²НДЕКЦ при Головному управлінні МВС України у Львівській області, Україна

³Інститут низьких температур і структурних досліджень, Вроцлав, Польща

Відомо, що реакція Ганча є вигідним методом побудови гетероциклічних систем, що містять 1,4-дигідропіридинний фрагмент. Трикомпонентною циклоконденсацією за участю β-дикарбонільної сполуки, альдегіду і аміної компоненти одержують полізаміщені 1,4-дигідропіридини. Чимало таких сполук є лікарськими засобами: їх використовують як антиангінальні та гіпотензивні препарати, як аналоги препаратів, що блокують кальцієві канали, гальмують трансмембранне надходження іонів кальцію в клітини гладкої мускулатури артеріальних судин і кардіоміоцитів. Таким чином, вивчення меж застосування реакції Ганча і синтез нових похідних дигідропіридинового ряду є важливими з точки зору пошуку нових ефективних лікарських засобів. Ми з'ясували, що 5-арилфурфуроли **1** реагують за схемою реакції Ганча з ацетооцтовим естером **2a** чи ацетилацетоном **2b** і карбонатом амонію **3**, утворюючи дигідропіридини з арилфурановими фрагментами **4a-l**:

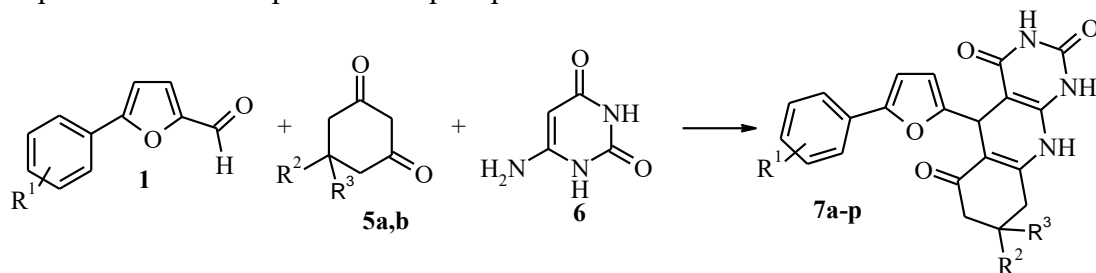


4: R¹ = OEt, R = 2-Cl (**a**), 3-Cl (**b**), 4-Cl (**c**), 3-CF₃ (**d**), 2-Cl-5-CF₃ (**e**), 4-Br (**f**), 2,4-Cl₂ (**g**), 3-CF₃-4-Cl (**h**), 2,5-Cl₂ (**i**).

R¹ = CH₃, R = 2,5-Cl₂ (**j**), 4-Br (**k**), H (**l**).

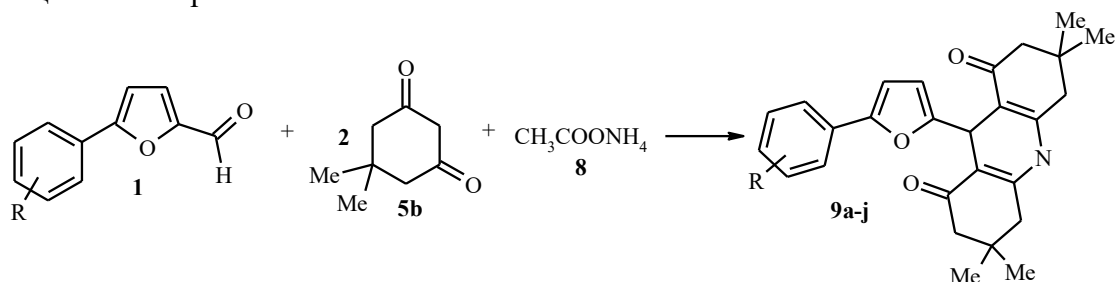
Ще одна різновидність реакції Ганча, яку ми реалізували – взаємодія альдегідів арилфуранового ряду з 1,3-циклогександіоном **5a** (або димедоном **5b**) та 6-аміноурацилом **6**.

Реакція відбувається при кип'ятінні компонентів в оцтовому ангідриді з утворенням конденсованої системи гетероциклів – 8,8-*R*-5-(5-арил-2-фурил)-5,8,9,10-тетрагідропіримідо [4,5-*b*]хінолін-2,4,6-тріонів **7a–p**. Сполуки такого типу використовують у фармації як протиракові, протимікробні та антигіпертензивні препарати.



7 — $R^2 = R^3 = H$: $R^1 = H$ (**a**), 3- CF_3 (**b**), 2,3- Cl_2 (**c**), 2- NO_2 , (**d**); $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$: $R^1 = 2,5-Cl_2$ (**e**), 4-Br (**f**), 4-F (**g**) (**h**), 3- NO_2 (**i**), 4- NO_2 (**j**), 4-Cl, (**k**), 2-Cl-4- NO_2 , (**l**), 3- CF_3 -4-Cl (**m**), 4- CH_3 (**n**), 2-Cl (**o**), 4- $COOEt$ (**p**).

За подібною схемою реакцію можна провести і з подвійним надлишком димедону **5b**. Взаємодія відбувається при кип'ятінні компонентів у етиловому спирті протягом 24–36 год, внаслідок чого утворюються 3,3,6,6-тетраметил-9-(5-арил-2-фурил)-3,4,6,7,9,10-гексагідроакридин-1,8(2*H*,5*H*)-діони **9a–j**. Як відомо, багато похідних гексагідроакридину виявляють біологічну активність; їх також застосовують у промисловості як барвники і флуоресцентні матеріали.



9: $R = 4-Br$ (**a**), 3- NO_2 (**b**), 3- CF_3 -4-Cl (**c**), 4- NO_2 (**d**), 2-Br-4- CH_3 (**e**), 2,4- Cl_2 (**f**), 2,5- Cl_2 (**g**), 2-Cl-4- NO_2 (**h**), 4- $COOEt$ (**i**) 2- NO_2 -4-OMe (**j**).

Будову одержаних сполук підтверджено даними ЯМР-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу (рисунки 1 і 2).

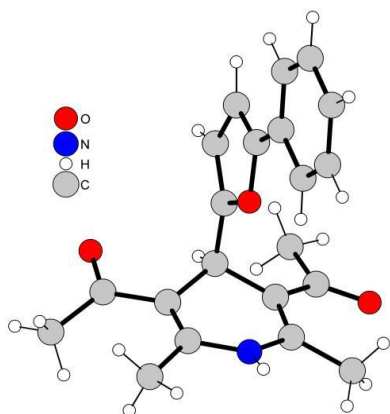


Рис. 1 Молекулярна структура 2,6-диметил-3,5-діацетил(*N,N*-дифенілдікарбоксамідо)-4-(5-феніл-2-фурил)-1,4-дигідропіридину **4l**.

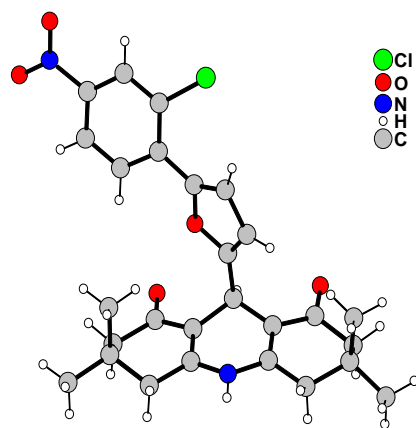


Рис. 2 Молекулярна структура 3,3,6,6-тетраметил-9-[5-(2-хлор-4-нітрофеніл-2-фурил)]-3,4,6,7,9,10-гексагідроакридин-1,8(2*H*,5*H*)-діону **9h**

ВИКОРИСТАННЯ НІКЕЛЕВИХ КОМПЛЕКСІВ 1,3-ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК ДЛЯ СИНТЕЗУ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ З ЯДРОМ 4-АМІНОПІРИДИНУ

Виджак Р.М., Панчишин С.Я., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря

Національної академії наук України, brovarets@bpci.kiev.ua

Протягом останніх десятиліть підвищена увага багатьох дослідників направлена на розробку та вдосконалення синтетичних підходів до одержання азолоазинів. Серед таких конденсованих азотовмісних гетероциклів важливе місце належить похідним 4-амінопіридину, які є перспективними структурами для пошуку біологічно активних сполук.

Можливі наступні підходи до синтезу таких сполук:

1) відновлення відповідних нітропохідних азолопіридинів. Цей підхід практично не використовується, оскільки необхідні нітропохідні не надто доступні сполуки.

2) заміна атома галогену або алкоксигрупи на аміногрупу. Основним недоліком цього підходу є те, що відповідні галоген- чи алкоксиазолопіридини важкодоступні сполуки.

3) заміна атома галогену на азидогрупу з подальшим відновленням до аміногрупи.

4) добування азольного фрагменту до заміщеного 4-амінопіридину. Такий підхід застосовується рідко, оскільки потребує одержання специфічно заміщених 4-амінопіридинів.

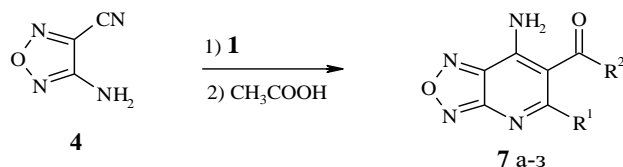
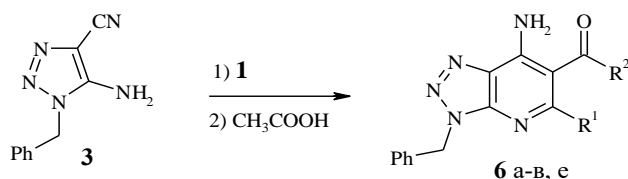
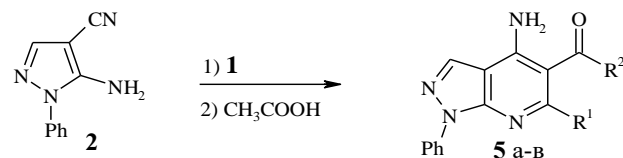
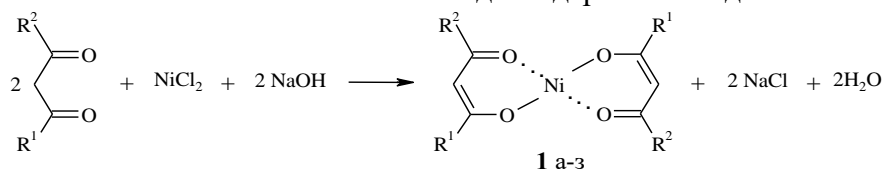
5) взаємодія гетероциклічних аміонітрilів з карбонільними сполуками в присутності кислот Люїса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$). Спочатку аміноазол реагує з карбонільним похідним з утворенням проміжного азометину, який в умовах реакції циклізується в 4-амінопіридиновий фрагмент. Виходи кінцевих сполук при цьому не завжди перевищують 50%, а також накладаються значні обмеження на наявність функціональних груп у молекулах вихідних реагентів. Не всі аміноазоли можна направлено перетворити в похідні азолопіридину, так як в подібних умовах проходить циклізація за участю атома азоту нітрильної групи і утворюються гідровані похідні азолопіримідину.

б) приєднання енолятів карбонільних сполук до нітрильної групи ціаноазолів з подальшим перетворенням проміжних продуктів в похідні азолопіридину. Такий підхід застосовується для одержання амінопохідних тієнопіридину. Тут можливе використання енолятів лужних металів або комплексів 1,3-дикарбонільних сполук з перехідними металами.

З літературних джерел відомо, що ацетилацетонат нікелю в м'яких умовах приєднує такі електрофіли як ізоціанати, диціан [1,2] та деякі гетероциклічні нітрили [3]. Він також є ефективним реагентом для одержання аддуктів Міхаеля ацетил ацетону з ненасиченими сполуками. Виходи кінцевих продуктів завжди значно вищі, ніж у традиційних синтезах з використанням сильних основ [4]. Нікелеві комплекси 1,3-дикарбонільних сполук одержували з хлориду нікелю, відповідної дикарбонільної сполуки та гідроксиду натрію. Комплексні сполуки **1a-з** випадали в осад з водного етанолу, їх розчиняли в хлористому метилені, нерозчинний залишок відфільтровували, упарювали і очищали кристалізацією з водного етанолу. Вони кристалізуються у вигляді гідратів, які легко втрачають воду при нагріванні в вакуумі до 90-100 °С.

Ми спробували використати нікелеві комплекси як каталізатори для приєднання 1,3-дикарбонільних сполук до гетероциклічних аміонітрilів. Спочатку приєднання відбувається досить швидко, але реакція сповільнюється і через деякий час зупиняється. Тому потрібно весь час контролювати хід процесу і постійно додавати нові порції нікелевого комплексу. Ми вирішили проводити приєднання гетероциклічних аміонітрilів безпосередньо до нікелевих комплексів у співвідношенні 2:1. У випадку 1,2,5-оксадіазолу **4** приєднання нікелевих комплексів **1a-ж** протікає за 20-30 хв при температурі 30 °С. До амінопіразолу **2** та 1,2,3-аміотриазолу **3** при кип'ятінні в хлористому метилені приєднання не відбувається. З піразолом **2** реакція проходить при 100 °С в хлоробензолі, а з триазолом **3** – в киплячому дихлороетані. Здатність нітрильної групи приєднувати нікелеві комплекси 1,3-дикарбонільних сполук сильно залежить від акцепторних властивостей гетероциклічної групи – чим акцепторніша група, тим легше відбувається приєднання. Наявність

електроноакцепторної групи в нікелевому комплексі знижує його реакційну здатність: приєднання сполуки **13** до оксадіазолу **4** протікає в киплячому дихлороетані. При обробці продуктів приєднання гетероциклічних нітрилів до нікелевих комплексів 1,3-дикарбонільних сполук оцтовою кислотою в етанолі з високим виходом одержано конденсовані похідні **5-7**.



R¹ = CH₃, R² = CH₃ (а), OCH₃ (б), OC₂H₅ (в), OCH₂C₆H₅ (г), OC(CH₃)₃ (д).

R¹ = C₂H₅, R² = OC₂H₅ (е).

R¹ = циклопропіл, R² = OC₂H₅ (ж).

R¹ = CHF₂, R² = OC₂H₅ (з).

У реакції приєднання до нітрилів **2-4** ми дослідили можливість заміни комплексів **1** сумішню 1,3-дикарбонільної сполуки та гідроксиду нікелю. При цьому також утворюються продукти приєднання, але реакція протікає повільніше та супроводжується побічними процесами. Така методологія має наступні недоліки: гідроксид нікелю містить багато води і при його взаємодії з дикарбонільними сполуками виділяється вода, що погано впливає на проходження реакції, та гідроксид нікелю має бути свіжоприготовленим.

Запропонований підхід для добудови 4-амінопіридинового фрагменту до гетероциклічних амініонітрилів може бути альтернативним до існуючих методів синтезу. Його суттєвою перевагою є можливість введення лабільних функціональних груп в молекули конденсованих систем.

1. B. Corain, M. Basato, C. Ballota, M. Ahmed. Reactivity of Cyanogen towards Compounds Containing Active Hydrogens at Carbon. Addition to β-Dicarbonylenolato Complexes of Nickel (II) and Ligand Ability of Bis[1-cyano-2-(1-iminoethyl)butane-1,3-dionate] Nickel (II) towards PdCl₂ // *Inorganica Chimica Acta*. – 1984. – 87. – P. 105-113.

2. F. A. Cottona and J. P. Fackler, Jr. Molecula Association and Electronic Structures of Nickel (II) Chelates. I. Complexes of Pentane-2,4-dione and Some 1,5-Di-substituted Derivatives // *J. of American Chem. Soc.* – 1960. – 83. – P. 2818-2825.

3. L.S. Vasil'ev, A.B. Sheremetev, N.K. Khoa, Z.K. Dem'yanets, D.E. Dmitriev. Reactions of cyanofurazans with β-dicarbonyl compounds // *Russian Chem. Bulletin, International Edition*. – 2001. – 50, N. 7. – P. 1280-1286.

J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. DeLullo, and G. L. Landen. Nickel-Catalyzed Michael Additions of P-Dicarbonyls // *J.*

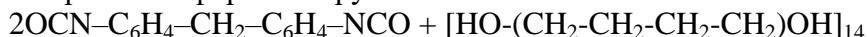
НАГАЛЬНА ПРОБЛЕМА ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ХХІ СТОЛІТТЯ– ЗАДОВОЛЕННЯ ЗАПИТІВ ПОСТІНДУСТРІЛЬНОГО СУСПІЛЬСТВА НА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ТОЛЕРАНТНІ ДО ОТОЧУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА

Віленський В. О

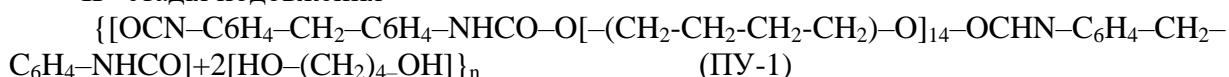
Житомирський державний університет ім. І.Ф. Франка, volodymyr-vilensky@ukr.net

Ніхто не міг собі уявити, що синтезом перших полімерів у 40-х роках ХІХ сторіччя (1838 $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$ полівініліденхлорид) і 1839 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$ полістирол) людство відкрило «скриню Пандори». На теперішній час полімерні продукти, матеріали пакування та їх відходи становлять мільярди тон, а вторинна їх переробка та утилізація складають майже в 1000 разів менше. І ця індустрія сконцентрована головним чином в США, Канаді, Австралії та ЄС. Решта країн по більшості викидає відходи пластикового пакування на смітники без переробки. І цим засмічує оточуюче середовище, площі яких в десятки разів перевищують легальні смітники. Кліматичні фактори (сонячне опромінення, вітри, дощі, тварини, що там харчуються, ґрунтові води), транспортні засоби, як на суші так і на воді, в свою чергу, скидають у не контрольованих місцях тару та пакувальні матеріали, що реально створює катастрофічний стан для людей, що живуть на забруднених землях і користуються річками і морськими акваторіями. Ми всі чуємо про підтоплення будівель в селах і містах. Ми знаємо, що на торговельних та туристичних маршрутах морів та океанів з'явилися острови з пластику які завдяки течіям постійно змінюють своє розташування, чим наражають на небезпеку судна. Це те, що відноситься до загроз людства. Але є небезпека втрат біологічних суб'єктів, що живуть у водному середовищі (не перетравлений пластик знаходять всередині майже всіх її видів живих істот в морях та океанах), всі види летючих тварин піддаються таким же загрозам [1]. І людство розуміє, що цей руйнівний процес нашої цивілізації потрібно зупинити, навіть, якщо доведеться відмовитись від певних комфортних забавок. З чого почати. Як завжди з себе і треба задати собі питання: Що я можу зробити? Разом з моїми співробітниками в 1996 [2] році ми поставили собі питання, як зміняться властивості поліуретану (ПУ-1), одного з найбільш поширених на той час полімеру, якщо його синтезувати (модифікувати) постійним магнітним полем. Цей полімер отримують двостадійним синтезом:

I– отримання форполімеру

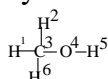


II– стадія подовження

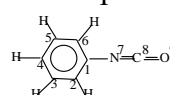


Поліуретани відносяться до гетеро-молекулярних сполук, тому необхідно було розрахувати вихідну зарядову симетрію в головних складових макромолекули, як то

молекули
метанолу



та молекули
фенілізоціанату



для розрахунку зарядів на атомах цих молекул використовували програму молекулярного моделювання та симуляції ланцюгів молекул HyperChem 7.1 Professional. В табл.1 наведено розраховані заряди на атомах сегментів макромолекули ПУ-1:

Атом	q*	Атом	q*		Атом	q*	Атом	q*
1,6	-0,006	4	-0,350		1	-0,049	7	-0,495
2	0,014	5	0,211		2,6	0,003	8	1,329
3	0,136				3,5	0,006	9	-1.096
					4	0,013		

З наведених результатів видно, що молекули поліуретану відрізняються зарядовою симетрією і зрозуміло, що накладене постійне магнітне поле буде по різному впливати на

континуум молекул, що вже утворили макромолекулярний ланцюг і молекули, що приймають участь в процесі перебігу реакцій поліприсєднання $R-N=C=O \leftrightarrow HO-R'$ при їх віртуальному перетворенні у диполі та квадруполі взаємодіючих реакційноздатних груп.

Поліуретани складу ПУ-1 синтезували у спеціально виготовлених пласких тригорлих скляних реакторах, що зумовлено діаметром (86мм) наконечників та відстанню між полюсами (42мм) магніту. Двостадійний синтез проводили в ДМФА; каталізатор дибутилділа- урату-Sn), концентрація інтермономерів 20%. Як показано вище на 1-й стадії синтезу співвідношення $R-NCO:HOR'=2:1$ і $T \cong 60-80^\circ C$ при інтенсивному перемішуванні суміші. II- стадія подовження ізоціонатних угруповань 1,4-БД проводили при $90^\circ C$. Процеси формування $-R-NHCOO-R'$ контролювали за інтенсивністю смуги поглинання $1720-1730\text{см}^{-1}$ в FTIR-спектрах. Синтезовані ПУ відрізнялись характеристичною в'язкістю не більш як на 3-5%. Напруженість (Н, А/м) сталого магнітного поля (СМП) змінювали в інтервалі від 0 до $7,5 \cdot 10^5$ А/м.

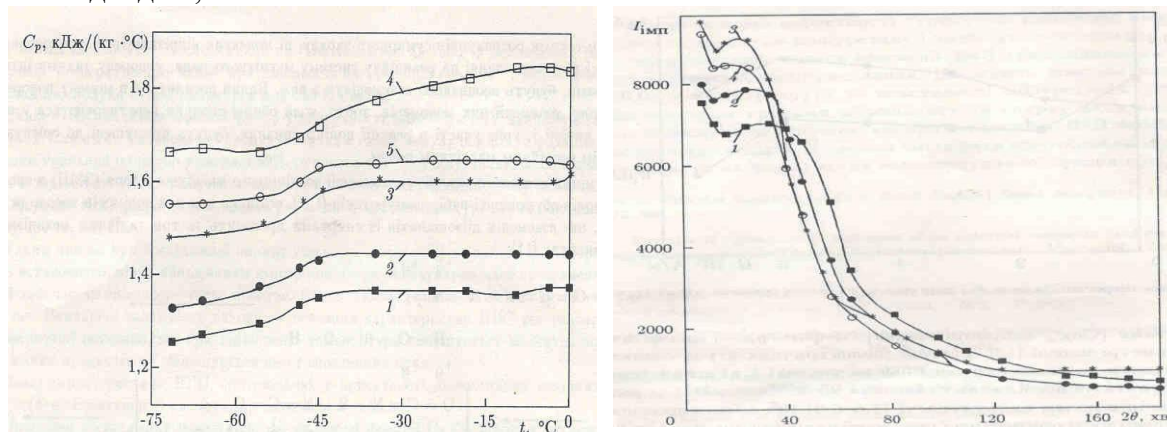


Рис.1а – характеризує зміни температурної залежності питомої теплоємності зразків ПУ-1, синтезованих при напруженості СМП: 1-0; 2-1,5; 3-4,5; 4-6,0; 5-7,5 ; б– зміни гетерогенної структури зразків ПУ-1, набуті під впливом дії СМП напруженості: 1-0; 2-1,5; 3-6; 4- $7,5 \cdot 10^5$.

На рис.1а видно, що в поліуретанів в полях напруженості $H=1,5-6,0 \cdot 10^5$ А/м супроводжується зростанням як питомої теплоємності олігоєфірної складової ПУ, так і стійкою тенденцією зміщення середини інтервалу процесу розкльовання олігоєфірних блоків у високо температурну область. Такі зміни у характеристиках олігоєфірної складової доводять, що магнітне поле разупорядковує структуру ПУ в мікрообластях, які утворені сегрегованою гнучкою матрицею. Досягнення СМП напруженості $H=7,5 \cdot 10^5$ А/м призводить до різкої зміни впливу магнітного поля на загальну структуру ПУ (кр.5 на рис.1а). Порогів характер величини впливу $H=6,0 \cdot 10^5$ А/м на структуру ПУ підтверджується результатами дослідження малокутового розсіювання рентгенівських променів цими полімерами на Рис.1.б в тому, розсіююча здатність структурних елементів зменшується (порівняйте профіль кривих 3 та 4).

В цьому зв'язку були пораховані зміни ступеня гетерогенності структури синтезованих ПУ в залежності від напруженості СМП з даних калориметрії. Розрахунки зміни ступеня гетерогенності структури ПУ від впливом зміни величини напруженості СМП корелюють з даними малокутової рентгенографії та діелектричних досліджень і в цілому свідчать, що залучення сталих магнітних полів до процесів синтезу гетеромолекулярних полімерів є цілком слушним, оскільки, як відкриває нові можливості не лише надати (розширити) нові властивості цілому класу високомолекулярних сполук, але й подекуди вилучити традиційні (хімічні) методи з хімічної технології.

Дослідження питомої теплоємності, надмолекулярної структури та діелектричних властивостей композитів на основі поліуретанів та ацетобутирату целюлози (АБС) показали високу ефективність модифікуючої дії АБС на гетерогенну структуру поліуретану та

дозволили запропонувати модель взаємодії клубків полімерів. В розвиток цих досліджень вперше було встановлено вплив сталого електричного (СЕП) на систему ПУ–АБС.

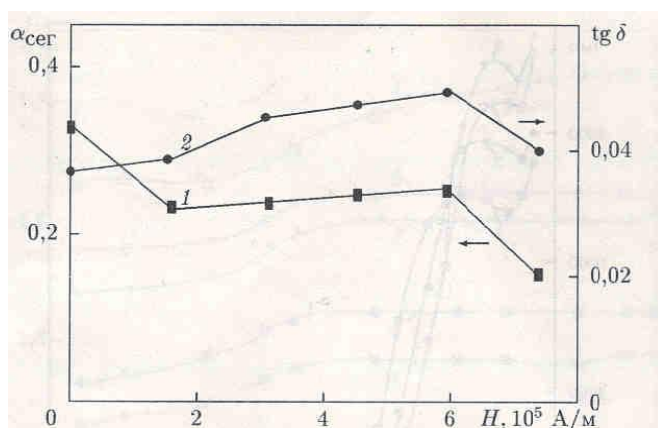


Рис.2–залежність ступеня фазової гетерогенності структури поліуретанів (крива 1) та тангенса діелектричних втрат (крива 2) в залежності від напруженості СМП.

Доведено, що поляризація СЕП макроланцюгів аморфного ПУ та АБС сприяє зростанню розмірів областей гетерогенності в надмолекулярній структурі індивідуальних полімерів та їх композитів. Відсутність таких змін у структурі естеруретану та композитів на його основі можна пояснити домінуванням термодинамічних процесів формування кристалітів поліуретану над ефектами поляризації [3].

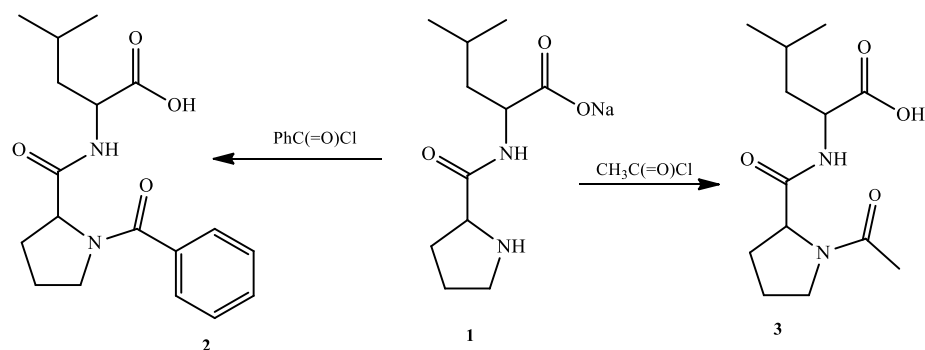
Вперше проведені комплексні дослідження композитів епоксидного полімеру з наповнювачами різної природи та встановлено існування впливу природи та концентрації наповнювачів (оксидів металів, поліаніліну та їх сумішей) на структуру, теплофізичні, термомеханічні та електрофізичні властивості композитів. Показано, що особливості структури оксидів металів визначають різні механізми їх взаємодії з полімерною матрицею, внаслідок яких змінюється мікрогетерогенний стан структури композитів, що виявляється у формуванні різних за розмірами l_p мікрообластей гетерогенності у композитах. Встановлено кореляцію впливу природи оксидів металів на надмолекулярну структуру, C_p , λ_T , σ та ϵ' композитів. Вперше було показано, що взаємодії полярних наповнювачів з сіткою поліепоксиду, що формується сприяє поліморфізму кристалічної структури певних оксидів, що в кінцевому підсумку надає нанокомпозиту здатності до деформації 10-15%, які суттєво перевищують здатність до деформації епоксидних матеріалів. Ці матеріали сформовані в фізичних полях набувають властивостей, що характеризуються більш високою термостійкістю, тепло- і електропровідністю. Дослідженнями вперше показано, що формування мезокомпозитів, що наповнені сумішшю оксидів нанорозмірних та мікророзмірних частинок) та отверднених в постійних магнітному або електричному полях надає їм здатності до об'ємного розширення на 10-20%, і в процесі гістерезису повертати практично до вихідного стану. Це свідчить, що отримані за даною технологією зразки набувають властивостей смарткомпозитів [4]. Наведені результати опубліковані в десятках статей, заявлені в Патентах України, по них захищені три дисертації тому є вагомі підстави вважати даний напрямок таким, що заслуговує на подальше розширення і застосування в практичних технологіях полімерних матеріалів, як можуть залучатись у ХХІ столітті, не приносячи шкоди (значної, як хто вважає) довколишньому середовищу.

1. Los Alamos National Laboratory. Electronic Public Reading Room. October, 5, 2017
2. Віленський В.О. Доповіді Національної академії наук України. 1996, N12, 142-147
3. Овсянкіна В.О. Вплив фізичних полів на структуру та властивості бінарних систем на основі поліуретанів і ацетобутирату целюлози. Автореф. дис. на зд. ступ. канд. х. н. 2005.
4. Демченко В.Л. Вплив магнітного і електричного полів на структуру та властивості систем на основі епоксидного полімеру, оксидів металів і поліаніліну. Автореф. дис. на зд. ступ. канд. ф.-м. наук. Київ, 2009.
5. Бардадим Ю.В. Вплив магнітного та електричного полів на структуру та властивості епоксидних композитів. Автореф. дис. на здобу. ступ. канд. техн. наук. Київ. 2018.

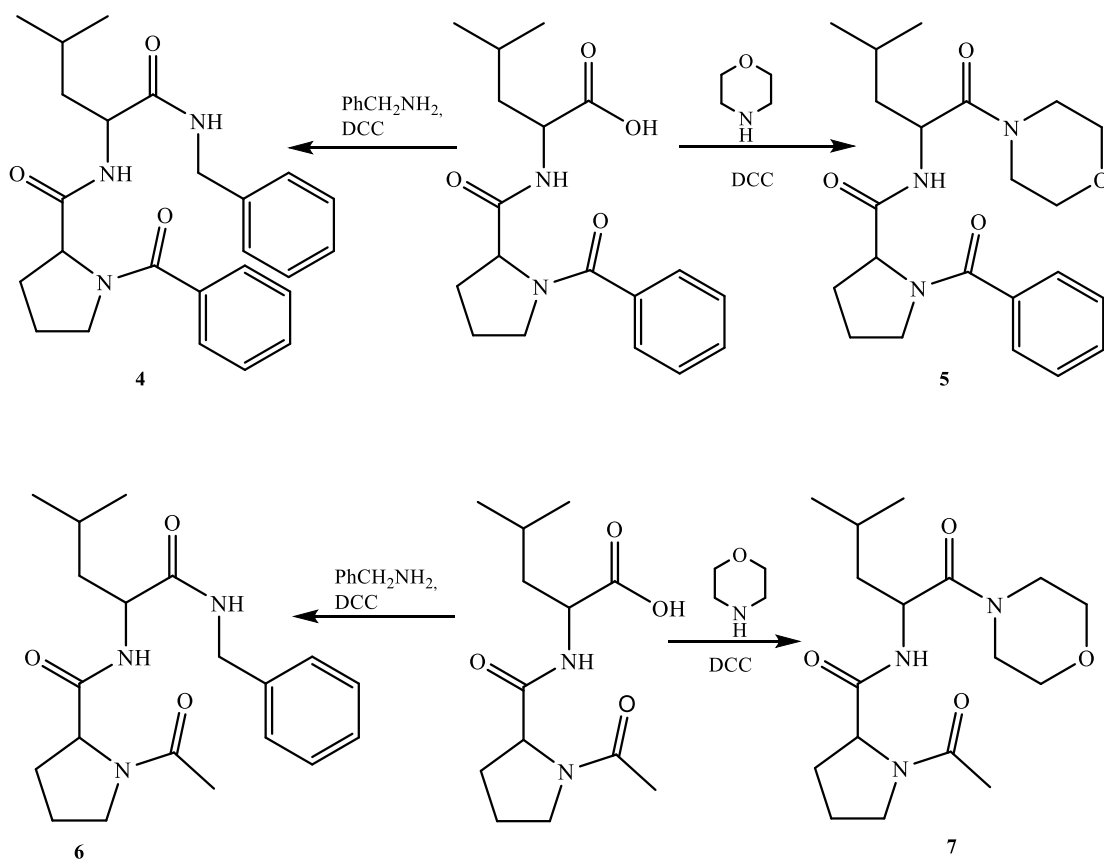
АЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОЛИЛЛЕЙЦИНА

Гайдукевич В.А., Киевицкая Д.В., Попова Л.А., Зубрейчук З.П., Книжников В.А.
Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
knizh@ifoch.bas-net.by

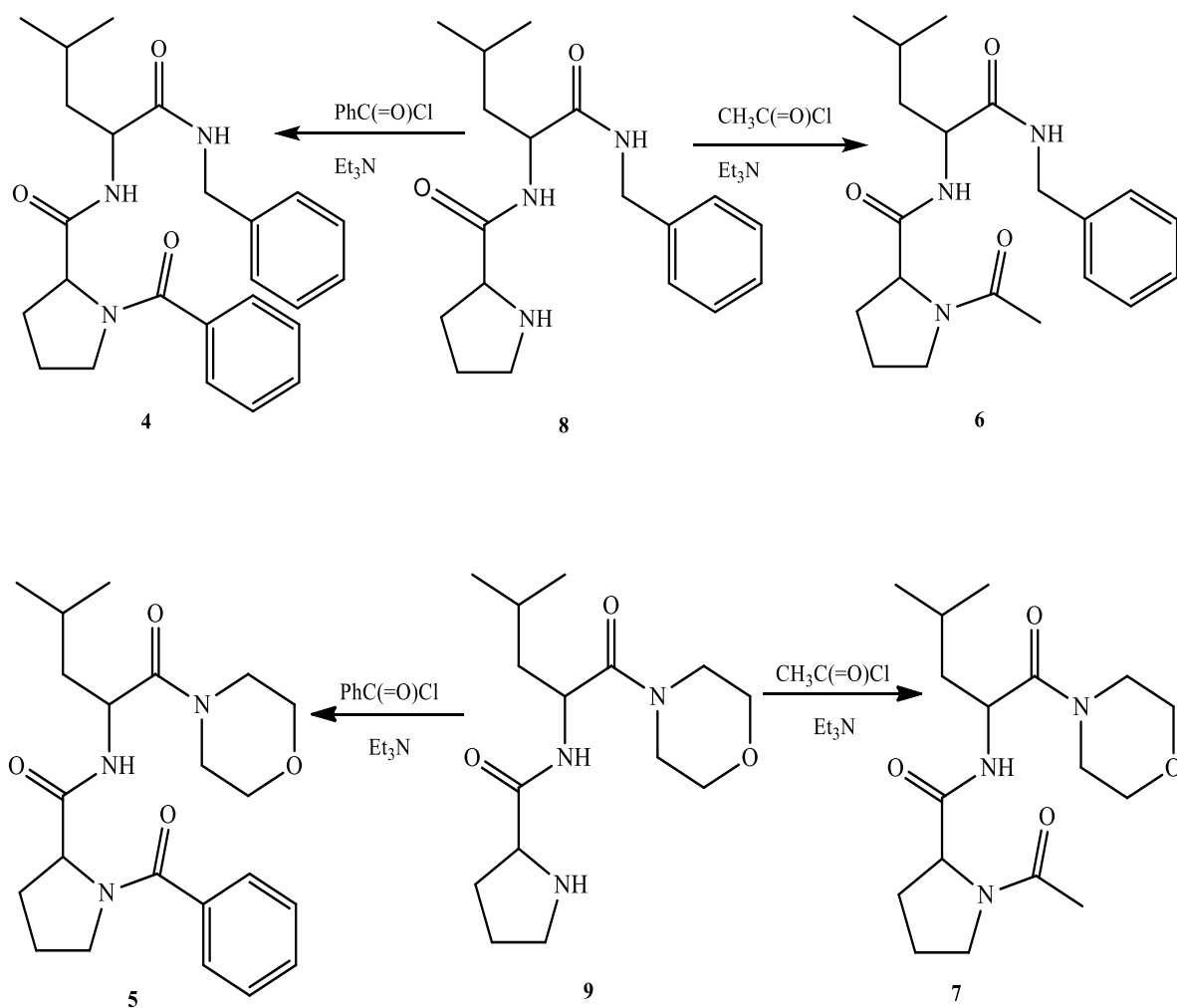
Взаимодействие натриевой соли пролиллейцина **1** с бензоил- или ацетилхлоридом в среде метанола приводит к образованию *N*-бензоилпролиллейцина **2** и *N*-ацетилпролиллейцина **3**, соответственно.



Конденсацией соединений **2** и **3** с бензиламином или морфолином под действием дициcloгексилкарбодиимида получены ацильные производные *N*-пролиллейцилбензиламина и *N*-пролиллейцилморфолина.



Соединения **4-7** также получены взаимодействием *N*-пролиллейцилбензиламина **8** и *N*-пролиллейцилморфолина **9** с бензоил- или ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина.



Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектров и элементного анализа.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСТУ ГЕРМЕТИЗУЮЧИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІД БІОЛОГІЧНИХ УШКОДЖЕНЬ

¹Гаркавий Д.Ю., ¹Авраменко В.Л., ²Мішина М.М., ²Сирова Г.О., ¹Махраєва М.

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;

² Харківський національний медичний університет, Avramenko@kpi.kharkov.ua

Руйнування полімерних матеріалів і композиційних систем на їх основі під впливом біологічних агентів, являє собою різновид деструкції цих матеріалів.

Найбільш розповсюдженою причиною біологічної деструкції полімерних матеріалів є мікроорганізми, головним чином, пліснява [1, 2].

Гігроскопічність полімерів сприяє розповсюдженню плісняви, що призводить до зміни властивостей пластичних мас або до повного їх руйнування.

Мікроорганізми погіршують гігієнічні властивості виробів з полімерних матеріалів, а також погіршують їх зовнішній вигляд, утворюючи пігменти, що забарвлюють вироби залишаючи на їх поверхні плями – сірі, зелені, чорні, фіолетові або рожеві.

Метаболіти, в тому числі ензими можуть визивати деструкцію самого полімеру і обумовлювати відмови в роботі різних технічних систем в авіації, водному, автомобільному та інших видів транспорту, в побутовій техніці, електро- та радіотехнічних виробках та ін., знижувати мікробіологічну стійкість полімерів і виробів медико-біологічного призначення [3, 4].

До теперішнього часу не встановлена чутливість різних полімерних матеріалів до того чи іншого виду мікроорганізмів. Деструкція полімерних матеріалів під впливом біологічних факторів носить топографічний характер.

На стійкість до дії мікроорганізмів впливає насамперед хімічний склад полімерного матеріалу, а також пластифікатори, наповнювачі, стабілізатори та ін. добавки, що входять до складу полімерних композиційних матеріалів.

При виготовленні виробів з полімерних матеріалів, які є стійкими до дії мікроорганізмів слід застосовувати речовини, що не являються джерелом поживного середовища для мікроорганізмів. Речовини, що мають біоцидні властивості повинні задовольняти таким вимогам: [1]

1.Добре суміщуватись з полімерними матеріалами та його складовими, щоб забезпечити рівномірний розподіл ефективної концентрації біоциду у масі матеріалу.

2.Не вступати в хімічну взаємодію з полімером. каучуком або їх складовими компонентами.

3.Не впливати на комплекс фізичних і хімічних властивостей полімерних виробів.

4.Не прискорювати старіння полімерних матеріалів і гум.

5.Не вимиватися водою, бути малолеткими, мати подовжену ефективність.

6.При виготовленні виробів не змінювати технологічного процесу переробки полімерів.

7.Бути нешкідливими у готових виробках.

Метою роботи було дослідження різних хімічних сполук на мікробіологічну стійкість герметизуючих еластомерних композиційних матеріалів.

Об'єктами досліджень були герметики на основі бутилкаучуку (кополімер ізобутилену і ізопрену), та бутадієн-нітрильного каучуків.

Рецептури герметиків склалися з компонентів у наступних співвідношеннях (табл.1).

Компонент герметика	Вміст, мас.ч.
Бутилкаучук 1675Н	5-10
Бутадієн-нітрильний каучук 5НКС-18АН	4-5
Поліетилен прозорий РЕ15803-20	4-5
Агент липкості	5-7
Наповнювач – крейда ММС-2	50-55
Пластифікатори (суміш)	До 10
Антимікробна добавка	4-5

Як антимікробні добавки використовували:

1. Salimix A-26 (комбінація хлорметил/метилізотіазоліну)
2. Salimix MCI (суміш метилхлороізотіазолінону та метил-ізотіазолінону)
3. Salimix K-100 (суміш метилхлороізотіазолінону та метил-ізотіазолінону з добавкою бензилового спирту)
4. Kemaben (імідазолінідиніл – сечовина в комбінації з метил та пропілпарабеном)
5. Триклозан (5-хлоро-2-(2,4)-дихлорофеноксі)фенол
6. Бронопол (2-бром-2-нітропропан-1,3діол)

Вказані добавки мають широкий спектр антимікробної і антигрибкової дії, знищують плісняву і дріжджі.

У більшості випадків діють як біоцид, впливаючи на декілька цілей в цитоплазмі і мембранах бактеріальних клітин.

Герметизуючі композиції приготували у двовалковому змішувачі періодичної дії ЗЛ-10 зі Z-подібними лопастями.

Змішувач представляє собою машину робочими органами якої є два горизонтально розміщених Z-подібних лопатних валків, що обертаються у протилежні сторони з різною швидкістю і реверсним типом обертання. Температура змішування 150 °С, час – 60 хвилин.

Після загрузки компонентів у наведених вище умовах виготовляли герметизуючий склад, а з нього зразки для випробувань у вигляді дисків діаметром 50 мм і товщиною 5 мм.

Одержані зразки пакували у полімерні пакети, передавали на мікробіологічні дослідження.

Мікробіологічні дослідження проводили за загально прийнятими у мікробіології методами на рекомендованих для кожної родини бактерій середовищах та умовах культивування.

Крім мікробіологічних досліджень проводили також дослідження експлуатаційних властивостей герметиків на адгезію до чорних металів та бетону, а також липкості герметика шляхом фіксації відстані переміщення сталюого шара, що скочувався з висоти 15 см при куті нахилу поверхні руху 45° і переміщувався по липкій стрічці у горизонтальному напрямі.

В результаті проведених досліджень показано, що вихідні експлуатаційні властивості герметиків (адгезія до чорних металів та бетону), а також липкість залишаються незмінними, в той час коли у контрольних зразках, де були відсутні антимікробні добавки, ці показники зменшились: адгезія на 20-30 %, а липкість – на 20-25 %.

Встановлено, що найбільшою ефективністю антимікробної (біоцидної дії) володіють добавки на основі тіазолінону та його похідних.

Крім високої біологічної стійкості, вони забезпечують незмінність експлуатаційних властивостей герметиків і не оказують токсичної дії на організм людини і не виділяють у навколишнє середовище токсичних речовин.

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. ИКЦ «Академкнига», М., 2006, 400 с.

2. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин. М., Химия, 1964, 248 с.

3. Авраменко В.Л., Підгорна Л.П., Черкашина Г.М., Близнюк О.В. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення. Харків, НТУ «ХП», 2018, 356 с.

4. Галатенко Н.А., Рожнова Р.А. Біологічно активні полімерні матеріали для медицини. Київ, Наукова думка, 2013, 211 с.

АМІНОКИСЛОТНІ ПОХІДНІ 3-ГЕТАРИЛХРОМОНІВ

Горбуленко Н.В., Шокол Т.В., Хиля В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

n_gorbulyenko@ukr.net

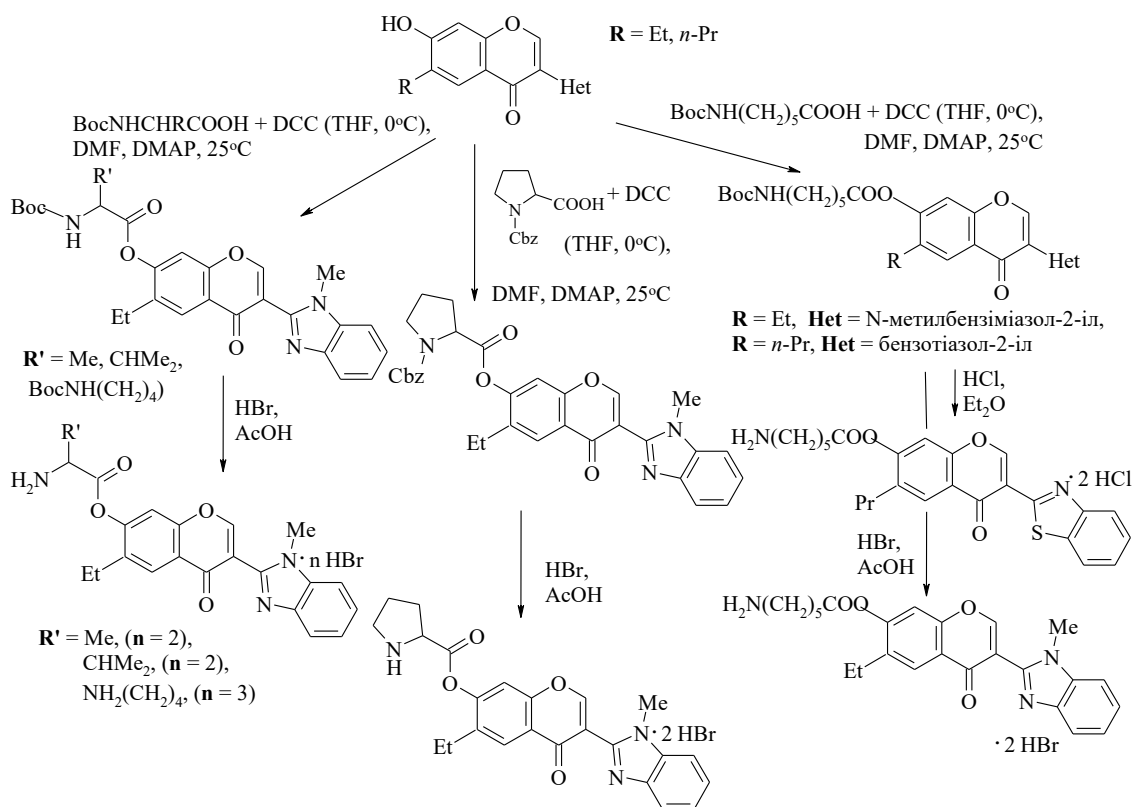
Модифікація флавоноїдів залишками амінокислот та пептидів є дуже перспективним підходом для створення низькомолекулярних біорегуляторів широкого спектру дії.

Наявність залишків амінокислот, для яких в організмі існують спеціальні механізми транспорту, обумовлює краще проникнення модифікованої амінокислотою сполуки в клітину, підвищує селективність та ефективність фармакологічної дії, стабільність до деструкції ферментами організму.

Метою представленої роботи є систематизація існуючих способів модифікації 3-гетарилхромонів амінокислотами.

Існує два способи модифікації амінокислотами хромонового циклу по 7-ОН групі. В основі першого способу модифікації лежить утворення естерного зв'язку між амінокислотою та фенольним гідроксилом хромонового циклу, що досягається взаємодією 7-гідроксихромонів та симетричних ангідридів N-захисених амінокислот [1] (схема 1).

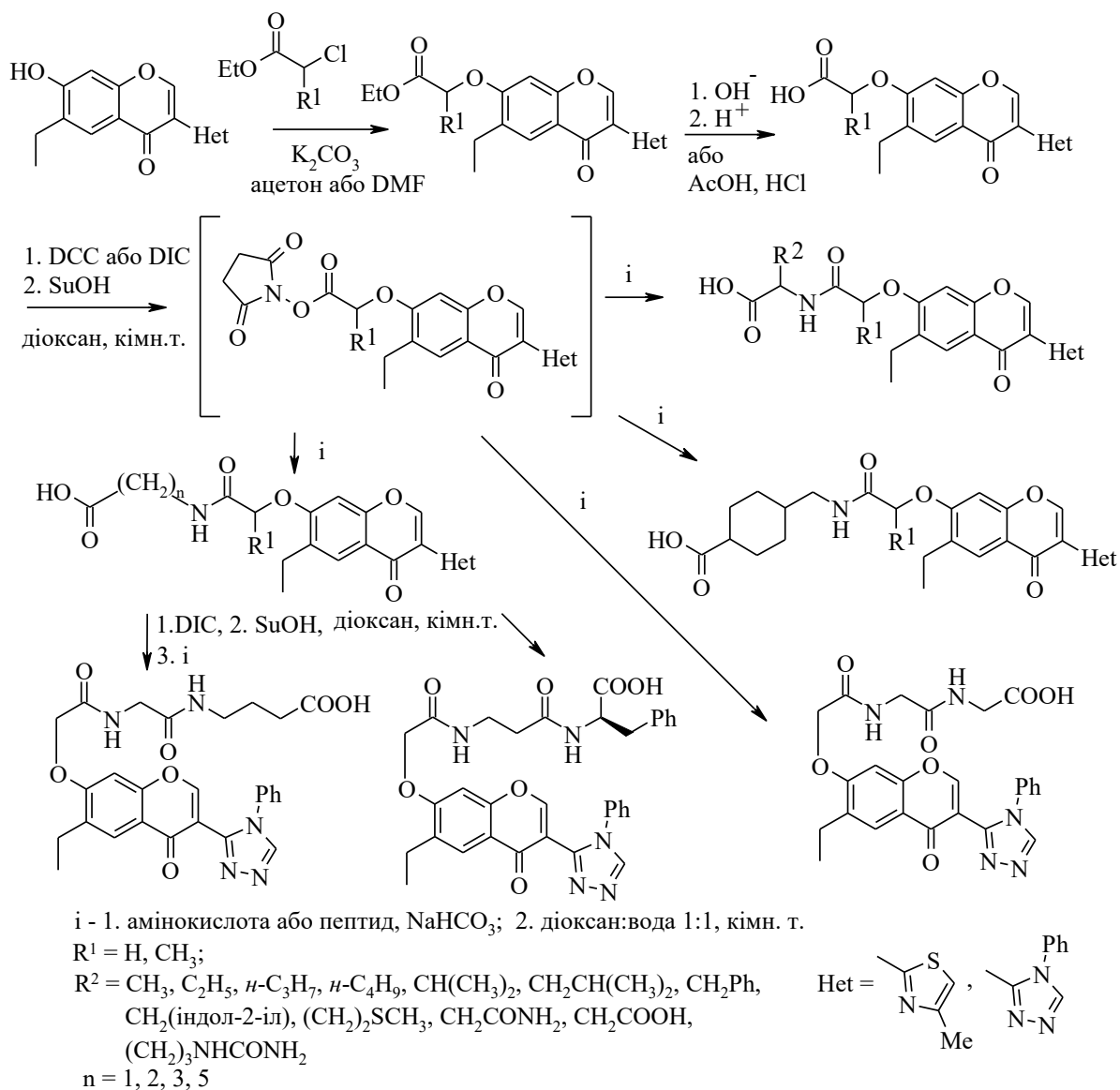
Схема 1



Найзручнішим N-захисним угрупованням в аланіні, валіні, лізині та ϵ -амінокапроновій кислоті виявилась третбутилоксикарбонільна група (Boc), а у випадку проліну для захисту аміної функції використали безилоксикарбонільну групу (Cbz). Знімання N-кінцевих захисних груп здійснювалось дією суміші 36% HBr та льодяної оцтової кислоти і проходило легко, в основному за 10 хв для сполук з Boc захисним угрупованням, а у випадку Cbz захисту – за 30 хв. Ацидоліз сполуки з бензотіазольним замісником проводили в етері, насиченому хлористим воднем (1 год).

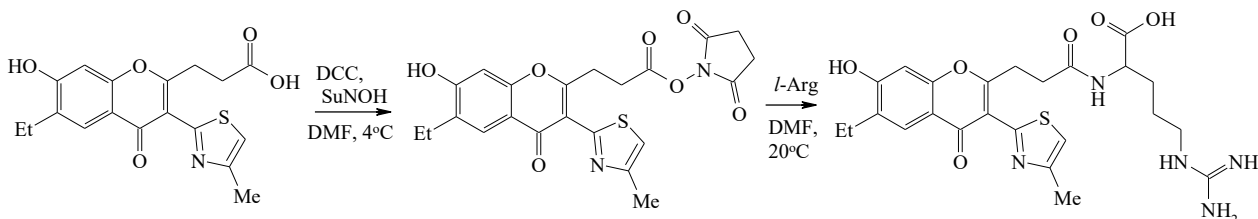
Одержані бромогідрати 7-О-аміноацил-3-(N-метилбензімідазол-2-іл)хромонів володіють гіпоглікемічною, анаболічною та аналептичною активністю і можуть представляти практичний інтерес при розробці високоефективних лікарських засобів комплексної дії.

Схема 2



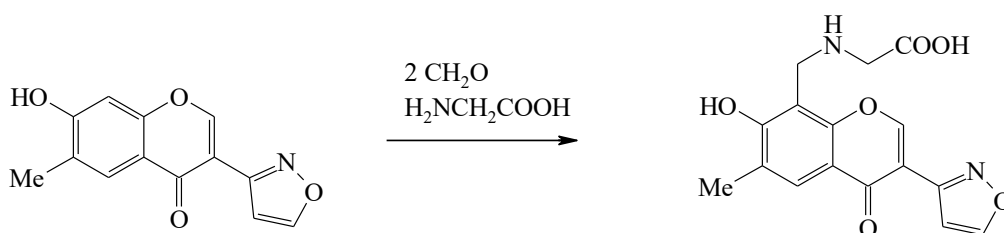
Дипептидні похідні 2-(6-етил-4-оксо-3-(4-феніл-4*H*-1,2,4-триазол-3-іл)-4*H*-хромен-7-ілокси)оцтової кислоти були синтезовані двома способами: введенням дипептиду гліцил-гліцину аналогічно амінокислотам та методом поступового нарощування ланцюга амінокислотних залишків [2] (схема 2).

Введення залишку *L*-аргініну в молекулу 3-гетарилхромону з використанням у якості лінкера фрагменту пропіонової кислоти по С-2 хромонової системи за методом активованих естерів було здійснено сполученням *N*-гідроксисукцинімідного естеру 3-[7-гідрокси-3-(4-метил-1,3-тіазол-2-іл)-6-етил-4-оксо-4*H*-хромен-2-іл]пропіонової кислоти з *L*-аргініном в ДМФА при кімнатній температурі [4] (схема 3).



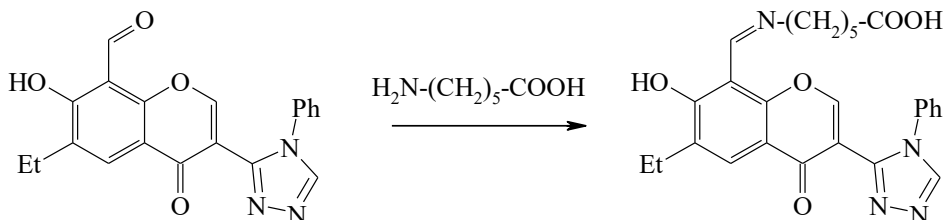
Методом введення залишку амінокислоти в молекулу 3-гетарилхромонів може слугувати і реакція Манніха. Так, у випадку взаємодії 3-(3-ізоксазоліл)хромону з гліцином і формальдегідом при мольному співвідношенні реагентів 1: 1: 2, у водно-спиртовому середовищі при нагріванні був виділений продукт його амінометилування по положенню 8 - заміщена амінооцтова кислота [5] (схема 4).

Схема 4



Утворення основ Шиффа в результаті взаємодії 8-формілхромонів з амінокислотами представляє собою ще один спосіб одержання амінокислотних похідних 3-гетарилхромонів (схема 5).

Схема 5



Таким чином, в роботі представлені способи введення амінокислотних залишків в молекули 3-гетарилхромонів за різними положеннями хромонового циклу.

1. Горбуленко Н.В., Гайдук О.В., Огороднийчук А.С., Хиля В.П., Шилин В.В. аминокислотные производные бензимидазольных аналогов изофлавонов // Доклады АН УССР. Серия Б. – 1991. – № 9. - С. 143–148.

2. Шокол Т.В., Семенюченко В.В., Шилин С.В., Туров А.В., Огороднийчук А.С., Хиля В.П. Аминокислотные и дипептидные производные 2-(6-этил-4-оксо-3-(4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-4Н-хромен-7-илокси)уксусной кислоты // ХПС -2005.- № 5.- С. 435-439.

3. Шилин С. В., Шаблікіна О. В., Хиля В.П. Модифікація N-амінокислотними фрагментами через 2-оксикислотний лінкер положення 7 6-етил-3-(4-метилтіазол-2-іл)-4Н-хромен-4-ону // Украинский химический журнал. – 2017. – Т. 83, № 1. - С. 61-67.

4. Poyarkov A.A., Frasinuk M.S., Kibirev V.K., Poyarkova S.A. The Synthesis of Arginine Derivatives of Chromone and Azaauracil // Russ. J. Bioorg. Chem. – 2006. – V. 32, Iss. 3. – P. 277–279.

5. Горбуленко Н.В., Ткачук Т.М., Шокол Т.В., Семенюченко В.В., Туров А.В., Хиля В.П. 2-[6-Алкил-3-гетарил-4-оксо-9,10-дигидро-4Н,8Н-хромено[8,7-е][1,3]-оксазин-9-ил]уксусные кислоты // ХГС.- 2007.-№ 5.- С. 683-689.

ВОДОРОЗЧИННІ ПОХІДНІ 4-МОРФОЛІНОНАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ. СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ

Дістанов В.Б., Мироненко Л.С., Бондарєв В.В., Васильєва В.О.,

Дзьобань Т.В., Голубенко Є.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

distanov@ukr.net

В багатьох випадках для практичного використання органічних люмінофорів необхідно придати їм розчинність в водному середовищі. Водорозчинні органічні люмінофори застосовуються в якості флуоресцентних зондів в медико-біологічних дослідженнях [1-3], для забарвлення поліетилену, поліакрилонітрильних, поліамідних і деяких інших синтетичних матеріалів [4-6], в якості компонентів індикаторної рідини в люмінесцентній дефектоскопії [7-8], та інших областях науки і техніки. Розчинність у воді зазвичай досягається введенням в молекулу сульфо-, карбокси-, гідрокси- або метилольних груп. Однак введення таких замісників пов'язано з труднощами в синтетичному плані, так як виділення таких сполук в чистому вигляді спряжено з серйозними проблемами.

Угрупування, які надають розчинність сполукам в воді доволі часто призводять до суттєвих змін спектрально-люмінесцентних властивостей люмінофорів, а саме знижують квантовий вихід фотолюмінесценції (а іноді приводять до її повного гасіння). В залежності від електронної природи і місця входження замісника в структуру молекули, максимум люмінесценції зсувається як в короткохвильову, так і в довгохвильову зону.

Одним з шляхів отримання водорозчинних азотвміщуючих люмінофорів є перетворення їх в четвертинні солі шляхом кватернізації атому азоту діалкілсульфатом, галоїдалкілом та іншими алкілюючими агентами.

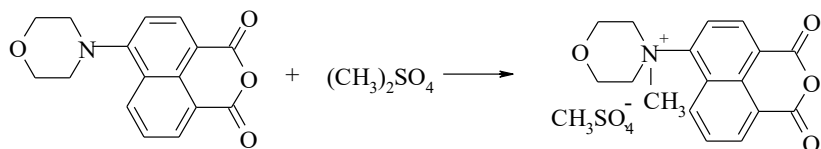
В результаті цього отримуються катіонні барвники. При цьому досить широке застосування знайшли кватернізовані заміщені нафтоїленбензімідазолу [6-7]. Спосіб їх отримання порівняно простий, продукти, які отримуються, синтетично доступні.

Метою даної роботи є синтез нових водорозчинних люмінофорів з високим квантовим виходом і розширення області люмінесценції кватернізованих похідних нафталенової кислоти.

В киплячому алкілюючому агенті реакція протікає швидко, виходи цільових продуктів, вираховуючи на вихідний компонент досягають 65-70 %. Для очистки отриманих продуктів достатньо однієї кристалізації з води. Більшість кватернізованих нафтоїленбензімідазолів інтенсивно флуоресціюють під впливом УФ-світла, як в водних розчинах, так і в кристалічному стані.

Як показали наші дослідження, кватернізацію може зазнавати не тільки атом азоту, який знаходиться в імідазольному циклі нафтоїленбензімідазолу, але і атом азоту діалкіламіногрупи, зокрема, морфолінового циклу, який введений в нафталінове кільце. Як відомо, реакція краще протікає в присутності розчинника, так як при цьому утворюються більш м'які умови її протікання і знижується розхід алкілюючого агента. В якості розчинника нами був вибраний толуол, який не вступає в реакцію з алкілюючим агентом. Окрім того, нерозчинна в ньому четвертинна сіль випадає в осад. Кип'ятінням 4-морфолінонафталенового ангідриду і його похідних з диметилсульфатом в толуолі на протязі 2-3 годин нами отриманий ряд водорозчинних органічних люмінофорів, які люмінесціюють в більш довгохвильовій ділянці спектру в порівнянні з багатьма відомими аналогічними сполуками цього класу люмінофорів.

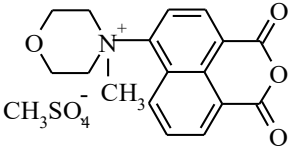
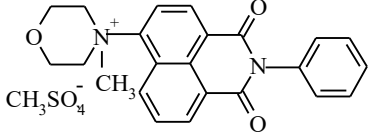
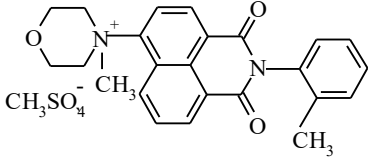
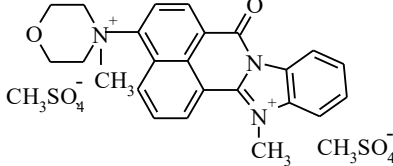
Реакції (на прикладі взаємодії 4-морфолінонафталенового ангідриду з диметилсульфатом) протікали за наступною схемою:



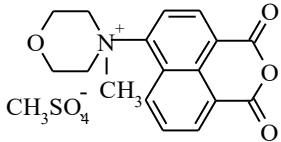
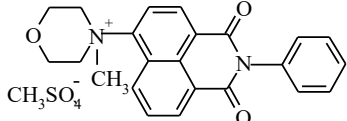
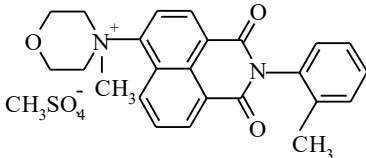
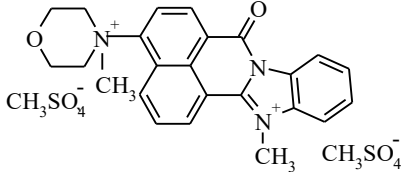
Хід протікання реакції і ступінь чистоти отриманих продуктів контролювались за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках «Sikufol UV-284» (елюент – ацетон).

Структура отриманих барвників була підтверджена даними елементного аналізу на азот і сірку (таблиця 1), а також результатами УФ-спектроскопії (таблиця 2), які наведені нижче.

Таблиця 1 - Дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Елементний аналіз				
	Знайдено, %		Брутто-формула	Розраховано, %	
	N	S		N	S
	3.28; 3.24	7.79; 7.94	C ₁₈ H ₁₅ O ₈ NS	3.45	7.90
	5.55; 5.69	6.41; 6.54	C ₂₄ H ₂₀ O ₇ N ₂ S	5.83	6.66
	5.49; 5.57	6.39; 6.42	C ₂₅ H ₂₂ O ₇ N ₂ S	5.66	6.47
	7.03; 6.83	10.37; 10.49	C ₂₆ H ₂₅ O ₁₀ N ₃ S ₂	6.96	10.61

Таблиця 2 - Спектральні характеристики синтезованих сполук в воді

Сполука	Поглинання	
	$\lambda_{\text{макс. погл.}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
	400	1.65
	395	1.73
	395	1.56
	420	1.98

Спектри поглинання синтезованих кватернізованих похідних 4-морфолінонафталевого ангідриду, нафталіміду і нафтоіленбензімідазолу в воді виміряні на спектрофотометрі "Specord M-40" в односантиметровій кюветі при концентрації розчину 10^{-5} моль/л.

З аналізу спектральних характеристик отриманих кватернізованих похідних 4-морфолінонафталевої кислоти виходить, що їх максимума поглинання знаходяться в більш довгохвильовій області спектру ніж вихідні продукти (4-морфолінонафталевий ангідрид, 4-морфоліно-N-фенілнафталімід, 4(5)-морфоліно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазол, відповідно).

При взаємодії 4-морфолінонафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном можливо утворення двох ізомерів, розділення яких спряжено з великими труднощами, то отриманий нами продукт кватернізації 4(5)-морфоліно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазолу диметилсульфатом є сумішшю речовин, які близькі за оптичними властивостями.

Як показали наші попередні дослідження, синтезовані водорозчинні похідні 4-морфолінонафталевої кислоти мають інтенсивну люмінесценцію в водному середовищі, на ділянці 510-540 нм.

Висновки.

В результаті виконання даної роботи синтезовані нові органічні люмінофори на основі похідних нафталевої кислоти, які мають інтенсивну жовту люмінесценцію в водних та водно-спиртових розчинах, а також в кристалічному стані. Це дає можливість їх використання в якості барвників для полікапроамідних волокон.

1. Ромоданова Э. А., Гаврик В. А. и др. Изменение конформации САЧ под влиянием замораживания и лазерного излучения по данным флуоресценции производного нафталевой кислоты // Проблемы криобиологии. – Харьков. – 2000. – № 3. – С. 28-32.

2. Дістанов В. Б., Берданова В. Ф., Шаповалов В. А., Назарова О. С. Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно активних речовин. 1. Синтез похідних 4-морфолінонафталіміду // Вісник фармації. – 1999. – № 1 (19). – С. 17-20

3. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно-активних речовин. 2. Дослідження біологічної активності деяких похідних 4-морфолінонафталіміду в якості флуоресцентних зондів / Дістанов В.Б., Рошаль А.Д., Дюбко Т.С., Фалалєєва Т.В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – С. 22-28.

4. Distanov V.B., Berdanova V.F. etc. An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres / Dyes and Pigments. – 2001. – Vol. 48. – P. 159-163

5. В.Б. Дістанов, Т.В. Фалалєєва, Л.С. Мироненко Дневные флуоресцентные пигменты на основе меламинотолуолсульфамидформальдегидного олигомера для эмалевых красок // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків. – 2016. – № 29 (1201) – С. 76-80

6. Сальвицкая Л. Н., Остис Л. Л., Шевченко Э. А. Люминесцентные красители для полиэтилена // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков. – 1975. – Вып. 4. – С. 21-22.

7. А. с. СССР № 493495. Жидкость для контроля герметичности // Малкес Л. Я., Шевченко Э. А. и др. – 1975. – Б. И. № 44. – С. 62.

8. А. с. 1384000 СССР. Пенетрант для люминесцентной дефектоскопии // Л. Я. Малкес, Э. А. Шевченко, В. Б. Дістанов и др. – 1987. – Бюл. № 9.

ТЕРМООКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ МАКРОКОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ СОПОЛІМЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ

Дубина О.М.¹, Коровникова Н.І.²

¹Харківський національний аграрний університет імені В.В.Докучаєва
aleksandrdubyna49@gmail.com

²Харківський національний університет цивільного захисту України

Целюлоза і її сополімери, а також різноманітні комбінації цих матеріалів з неорганічними сполуками в якості наповнювачів, знаходять широкі можливості застосування в різних областях. Останнім часом новим напрямком в хімії целюлози став синтез комплексоутворюючих сополімерів з різними функціональними групами (комплексити). Такі матеріали при взаємодії з йонами металів утворюють макрокомплекси з специфічними властивостями. Структурні особливості, високі кінетичні, сорбційні, техніко-експлуатаційні характеристики комплекситів волокнистої структури, легкість виготовлення з них фільтрів, стрічок, нетканих матеріалів, зручних для оформлення технологічних процесів сприяли широкому використанню цих речовин в каталізі, йонометрії, в сорбційно-спектроскопічних і тест-методах аналізу, аналітичній хроматографії. Розширення сфер використання комплекситів потребує різностороннього дослідження їх фізико-хімічних властивостей, у тому числі стійкості до деструкції за різних умов.

Метою наших досліджень було вивчення характеру термоокисної деструкції сополімеру целюлози і поліакрилонітрилу, нітрильні групи якого в результаті гідролізу були модифіковані в функціональні групи амідоксиму та гідроксамової кислоти (комплексит ЦГ). Утворені групи в аналітичній хімії відомі як ліганди в комплексах рідкісних та перехідних металів. Раніше [1] нами були отримані макрокомплекси комплекситу ЦГ з йонами Кобальту, Нікелю, Купруму, Феруму, Ванадію, Молібдену і Меркурію, досліджені фізико-хімічні властивості та кінетичні характеристики високомолекулярних комплексних сполук (ВМКС). Останнім часом вивчався вплив характеру середовища, в якому відбувалися процеси комплексоутворення (вода, водно-органічні суміші), на специфіку утворення ВМКС, їх властивостей і стійкість [2]. У даній роботі досліджена термостійкість макрокомплексів і вплив утворених у фазі комплекситу координаційних вузлів на характер термодеструкції полімерної матриці. Для виявлення температурного інтервалу руйнування функціональних груп у вільному стані та в складі координаційних вузлів (закомплексовані групи) досліджувалася термостійкість бензгідроксамової кислоти як деякого низькомолекулярного аналогу комплекситу ЦГ і низькомолекулярні комплексні сполуки (НМК) з йонами наведених вище металів.

Процес термоокисної деструкції вивчали в атмосфері повітря в динамічному режимі на дериватографі системи Ф.Паулік-І.Паулік-Л.Ердеї [3]. Для нагрітих до різних температур зразків комплекситу ЦГ і макрокомплексів були отримані ІЧ- спектри, а також визначені значення повної обмінної ємності за катіоном Натрію. Визначення цієї характеристики для нагрітих макрокомплексів проводили після переведення їх в Н-форму.

Отримані результати свідчать, що суттєві деструкційні процеси досліджуваних зразків відбуваються в інтервалі 150-350 °С. Основними реакціями в термодеструктивних процесах є термоліз целюлозних і поліакрильних ланцюгів з утворенням спряжених структур, про що свідчить розвиток коричневого забарвлення комплекситу, а також руйнування і трансформація функціональних груп. Порівняльний аналіз дериватографічних кривих (ТГ і ДТГ) бензгідроксамової кислоти і НМК свідчить про більш високу термостійкість комплексів порівняно з стійкістю кислоти. Суттєва втрата маси у комплексів (початок термодеструкції) спостерігається за температур на 40-60° вищій температури початку деструкції БГК (125 °С). Помітні зміни в ІЧ-спектрах/ кислоти спостерігаються уже для зразків нагрітих до 130 °С і відповідають процесам перетворення гідроксамових груп в амідні і карбоксильні. Для НМК зміни в ІЧ-спектрах виявляються тільки при нагріванні

зразків до 200°. Отже, утворення координаційних вузлів функціональними групами підвищує їх стійкість до нагрівання..

Початок деструкції комплексу ЦГ, як свідчать криві ТГ і ДТГ, спостерігається за температури 250° і максимум швидкості втрати маси досягається за температури 280°. Утворення координаційних вузлів у фазі полімера впливає на характер деструкції макрокомплексів. На дериватографічних кривих деяких макрокомплексів (Cu, Fe, V, Hg) стає помітною більш рання ступінь втрати маси в інтервалі температур 150-200 °С, тоді як на ТГ і ДТГ кривих кобальтових і нікельових макрокомплексів зміни у порівнянні з термогравіметричними кривими комплексу ЦГ не спостерігаються. Зважаючи на те, що за даними термогравіметричних досліджень, координаційні вузли в НМК зберігають свій склад при нагріванні до 200°, можна припустити, що втрата маси для макрокомплексів в першу чергу пояснюється деструкційними процесами полімерної матриці за рахунок термолізу целюлозних і поліакрильних ланцюгів без руйнування закомплексованих функціональних груп. Підтвердженням такого припущення служить факт збереження значень повної обмінної ємності зразків макрокомплексів нагрітих до 175° (Н-форма). Отже, наявність у фазі полімерної матриці йонів металів у складі координаційних вузлів призводить до каталізуючого впливу деяких йонів на складні окисно-відновні процеси термодеструкції високомолекулярної основи комплекситів. Як свідчать результати досліджень, каталізуюча активність особливо помітна у тих металів, для яких переходи між різними ступенями окиснення характеризуються великими позитивними значеннями електродних потенціалів:

$$\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+} \quad 0,153$$

$$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} \quad 0,771$$

$$\text{VO}^{2+} / \text{VO}_2^{2+} \quad 1,000$$

$$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+} \quad 0,920$$

Таким чином, при оцінці термоокисної стійкості високомолекулярних комплексних сполук, а також матеріалів, основою яких є ВМКС, необхідно брати до уваги факт впливу координаційних вузлів у фазі комплексу на деструкційні процеси.

1. Толмачев В.Н., Мирошник Л.В., Дубына А.М. Высокомолекулярные комплексы ионов металлов с привитым сополимером целлюлозы, содержащим группы гидроксамовой кислоты и амидоксима// Координационная химия. – 1980.- №6.- С.870 – 875.

2. Korovnikova N.I., Dubyna A.M. Research into complexing properties of polyacrylonitrile complexite in the mixtures of water-dioxane// Eastern European Journal of EnterpriseTechnologies.– 2017. -v.5/6(89). - P.62-69.

3. Толмачев В.Н., Мирошник Л.В., Дубына А.М., Банник В.В. Исследование термической устойчивости комплексов ионов металлов с привитым сополимером целлюлозы, содержащим группы гидроксамовой кислоты и амидоксима// Высокомолек. соедин. – 1999. – т.41. - №4. – С.777-781.

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ НАНОЧАСТИНКИ ЦИНК ОКСИДУ

Зінченко О.В., Гресь О.В., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, tolstov@nas.gov.ua

Композитні полімерні гелі, що мають у своєму складі оптично активні неорганічні компоненти та полімерну матрицю, хімічна структура якої може змінювати окремі властивості під дією зовнішніх факторів мають широкі перспективи практичного використання у сучасній науці та технології. Аналогічні матеріали активно використовуються при виготовленні детекторів небезпечних сполук, оптично активних шарів у високоточній оптиці, багатошарових органо-неорганічних напівпровідникових систем тощо. Одним з перспективних неорганічних матеріалів, інтерес до якого має наукова спільнота протягом кількох десятиліть, є цинк оксид. Впливаючи на рівень впорядкованості кристалічної структури цинк оксиду та природу його поверхні можна забезпечити матеріалам на основі ZnO високий рівень поглинання УФ-випромінювання, фотоактивність, люмінесцентні характеристики.

В роботі наночастинки активного наповнювача – цинк оксиду було синтезовано сольвотермальним методом шляхом сольволізу прекурсорів – солей цинку, як цинк ацетату $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та метакрилату $\text{Zn}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2$ в середовищі етан-1,2-діолу за наявності полімерного стабілізатору (верхній індекс відображає вміст ZnO в мг/см^3). Даним методом отримані наночастинки ZnO розміром ~ 20 нм з високими УФ-абсорбційними характеристикою та інтенсивною люмінесценцією з максимумом при 509 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм). За даними УФ-вид спектроскопії встановлено, що ZnO на основі $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ має високий рівень поглинання в діапазоні $\lambda < 380$ нм, тоді як наночастинки, одержані з $\text{Zn}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2$, мають широкий спектр поглинання з задовільними УФ-абсорбційними властивостями, а також показником поглинання на рівні 0,1-0,2 в діапазоні довжин хвиль 370-420 нм (рис. 1).

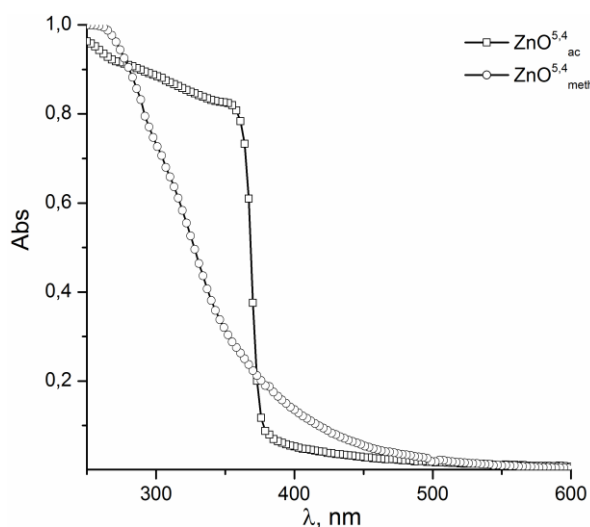


Рис. 1. Спектри поглинання наночастинок ZnO, одержаних з різних прекурсорів: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ZnO_{ac}) та $\text{Zn}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2$ (ZnO_{meth})

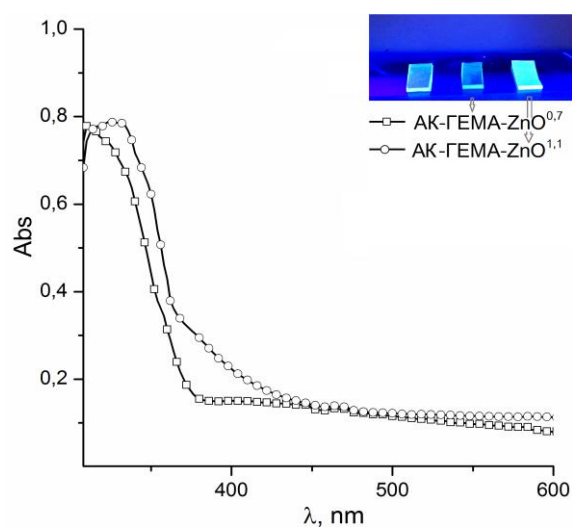


Рис. 2. Спектри поглинання композитних полімерних гелів з іммобілізованими наночастинами ZnO_{meth} (у вставці продемонстровані люмінесцентні властивості композитів; зразок зліва – вихідна матриця АК-ГЕМА під УФ випромінюванням)

В подальшій роботі для формування композитних полімерних гелів було використано нанонаповнювач ZnO_{meth} . По-перше, даний наповнювач має абсорбційні властивості в більш широкому діапазоні випромінювання. Інша причина зумовлена модифікуванням поверхні залишками метакрилової кислоти, що надає активному неорганічному наповнювачу реакційну здатність в процесі утворення полімерної матриці шляхом фото-ініційованої полімеризації.

Як полімерну матрицю було використано кополімер акрилової кислоти (АК) та 2-гідроксиетилметакрилата (ГЕМА), одержаний при молярному співвідношенні 3/5. Процес полімеризації проводили за наявності в реакційній системі золю ZnO_{meth} . Склад полімерної матриці було підібрано з метою можливого регулювання ліофільних властивостей композиту шляхом катіонного обміну та зміни рН сорбату. УФ-абсорбційні властивості (а саме задовільний рівень поглинання випромінювання УФ- та видимого діапазонів спектру), люмінесцентні характеристики одержаних композитних гелів (рис. 2) та рН-чутливість полімерної матриці, демонструють широкі можливості створення на їх основі сенсорних матеріалів з різним механізмом чутливості до зовнішніх дій.

ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНІ АКРИЛАТНІ КОМПОЗИЦІЇ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛОКНА СРІБЛА

Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, tolstov@nas.gov.ua

Полімерні композиційні матеріали, чутливі до зовнішніх дій, мають широке коло сучасного застосування – як електро- та оптично активні матеріали, засоби доставки біологічно активних сполук та інші високотехнологічні композити. До таких матеріалів відносяться полімерні гідрогелі, хімічною будовою полімерної матриці яких можна регулювати проникність, оптичні характеристики, провідність, а додаткове введення активного наповнювача, шляхом іммобілізації в поверхневому шарі або диспергуванням в об'ємі полімерної матриці може надати таким матеріалам широкий спектр інших властивостей. Зокрема введення високодисперсного срібла надає полімерним композитам біологічну активність, високу електричну та теплопровідність, унікальні оптичні характеристик, що може використовуватись при виготовленні високотехнологічних багатоцільових матеріалів для електроніки, сенсорики, в медицині та фармацевтиці. Додаткове застосування принципів структурного модифікування здатне покращити механічні властивості таких матеріалів та їх інші корисні властивості.

В роботі було одержано високо гідрофільні полімерні композити на основі суміші 2-гідроксиетилметакрилата (ГЕМА) та акрилової кислоти (АК) та анізотропного наповнювача на основі металічного срібла. Синтез наповнювача – мікрОВОЛОКОН срібла (AgMW) (рис. 1) проводили сольвотермальним методом з використанням розчинника етан-1,2-діолу як середовища та відновника. Як структурні модифікатори використовувалися розчини полі(N-вінілпіролідон)у та CuCl_2 [1]. Обрання певного співвідношення між складовими забезпечує формування волокон срібла з середнім діаметром ~2 мкм та довжиною ~100 мкм. В отриману таким чином дисперсію AgMW вводили суміш мономерів та фотоініціатор та проводили полімеризацію під дією УФ-опромінення з $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм та питомою енергією 3,4 мВт/см². Для видалення залишкових мономерів отримані плівкові матеріали піддавали термічній обробці. Даний спосіб дозволяє отримати композити з рівномірним розподілом високоструктурованого наповнювача в матриці полімеру.

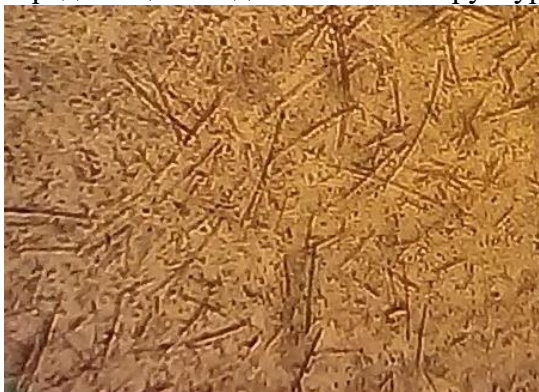


Рис. 1. Оптична мікрофотографія анізотропного металічного срібла

Отримані композиційні матеріали мають широкі перспективи практичного застосування завдяки комбінації високої провідності металічного наповнювача та високій гідрофільності матриці, сорбція якою молекул води, інших полярних сорбатів суттєво впливає на специфічні характеристики матеріалів.

1. Xue Q., Yao W., Liu J., Tian Q., Liu L., Li M., Lu Q., Peng R., Wu W. Facile synthesis of silver nanowires with different aspect ratios and used as high-performance flexible transparent electrodes // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12. – P. 480 (1-12).

ДИНАМІЧНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТ)НОЇ МАТРИЦІ ТА НАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ ДЛЯ БІОМЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Карабанова Л.В., Бондарук О.М., Бабкіна Н.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, lyudmyla_karaban@ukr.net

Синтезовані наноккомпозити на основі поліуретану (ПУ), полі(2-гідроксиетилметакрилат)у (ПГЕМА) та нанонаповнювача денсилу в кількості від 1 до 15 % за вагою. Матриця наноккомпозитів синтезована за принципом ВПС [1]. Проведено дослідження динамічно-механічних властивостей синтезованих наноккомпозитів із застосуванням методу динамічного механічного аналізу (ДМА), та вивчення особливостей динаміки переходів склування в наноккомпозитах та їх співвідношення із наноструктурою.

На рис.1. наведені температурні залежності тангенсу кута механічних втрат для вихідних ПУ, ПГЕМА та двох напів-ВПС, що містять 17% та 37% ПГЕМА (напів-ВПС17 та напів-ВПС37, відповідно). Видно, що для ПУ спостерігається аномально широкий перехід склування з максимумом при -25°C (табл.1). Вихідний ПГЕМА демонструє інтенсивний максимум тангенсу кута механічних втрат при температурі $+140^{\circ}\text{C}$. Для напів-ВПС з невеликою кількістю ПГЕМА (17%) спостерігається два максимуми тангенсу кута механічних втрат. При цьому поліуретановий максимум дещо зменшується за амплітудою, що пов'язано з пригнічуючою дією ПГЕМА на сегментальну рухливість поліуретану, але температурне положення його практично не змінюється. Максимум ПГЕМА в напів-ВПС17 суттєво зменшується та зсувається в бік низьких температур (рис.1, крива 3), що пов'язано з неповним фазовим поділом в системі.

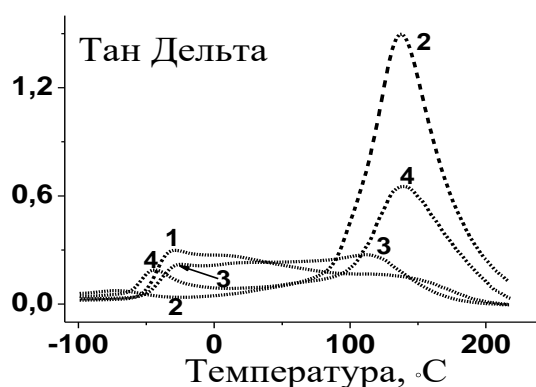


Рис.1. Температурна залежність тангенсу кута механічних втрат для ПУ (1), ПГЕМА (2), напів-ВПС 17% ПГЕМА (3), ВПС 37% ПГЕМА (4).

Для напів-ВПС37% (рис.1, крива 4) поліуретановий максимум зсувається по температурній шкалі в бік низьких температур, максимум ПГЕМА значно вищий, та розташований в температурному діапазоні вихідного полімера. При цьому плато між максимумами пролягає значно нижче для напів-ВПС37 по відношенню до напів-ВПС17, що може свідчити про суттєво глибший мікрофазовий поділ в напів-ВПС37.

На рис.2 представлені температурні залежності тангенсу кута механічних втрат для ПУ, ПГЕМА, для напів-ВПС17%, та для наноккомпозитів, що містять нанонаповнювач денсил (криві 4-7). Видно, що максимумами тангенсу кута механічних втрат ПУ зменшуються в наноккомпозитах за амплітудою і зсуваються в бік низьких температур. Це свідчить про пригнічення сегментального руху ПУ при введенні нанонаповнювача денсилу. Зростання максимумів тангенсу кута механічних втрат ПГЕМА в даних наноккомпозитах, по відношенню до вихідної матриці, свідчить про концентрацію наповнювача денсилу, в основному, в нанодоменах ПУ. Поглиблення мінімуму між двома максимумами ПУ і ПГЕМА, в порівнянні з ненаповненою напів-ВПС17ПГЕМА, свідчить про поглиблення мікрофазового поділу між полімерними складовими з вмістом денсилу.

На рис.3 наведені значення модуля пружності для ПУ, ПГЕМА, напів-ВПС17% та наноккомпозитів з різним вмістом денсилу. Видно, що максимальним модулем пружності в усьому діапазоні температур характеризується ПГЕМА, а мінімальним ПУ. Для напів-ВПС та для наноккомпозитів модуль пружності зростає по відношенню до поліуретану, це особливо, помітно в діапазоні температур від -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$.

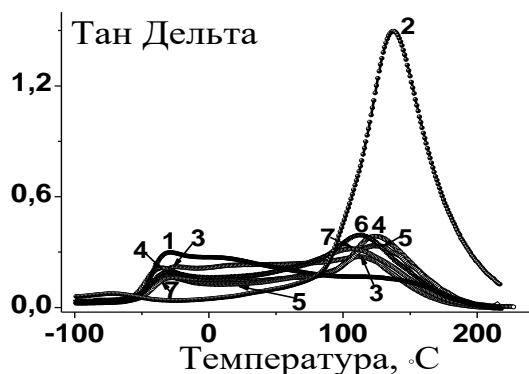


Рис.2. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат для ПУ (1), ПГЕМА (2), напів-ВПС 17% ПГЕМА (3), для наенокмпозитів, що містять 3% (4), 5% (5), 10% (6), 15% (6) наповнювача денсилу

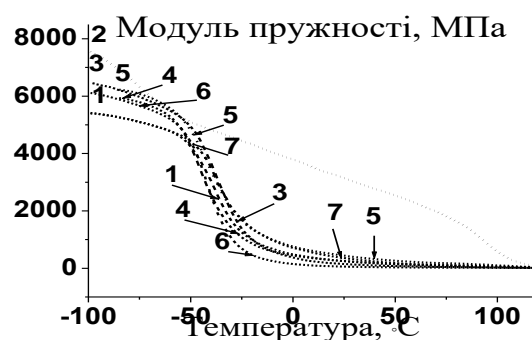


Рис.3. Залежність модуля пружності від температури для зразків ПУ (1), ПГЕМА (2), напів-ВПС 17% ПГЕМА (3), для наенокмпозитів, що містять 3% (4), 5% (5), 10% (6), 15% (6) наповнювача денсилу

В табл.1 наведені значення модулів пружності досліджених зразків при +25° С та при - 25° С. Видно, що при +25° С модуль пружності наенокмпозитів суттєво перевищує модуль пружності полімерних матриць.

На рис.4 наведені відношення модуля пружності наенокмпозитів до модуля пружності матриці M_n/M_0 в залежності від вмісту наповнювача. Видно, що при введенні 3-5% денсилу відбувається зростання модуля пружності наенокмпозитів в 1,5-3 рази. При подальшому зростанні вмісту наповнювача до 10% спостерігається відносне падіння модуля пружності. При введенні 15% денсилу модуль пружності наенокмпозитів знову починає зростати.

Таблиця1. Температура склування полімерних компонентів в залежності від вмісту наповнювача, модулі пружності наенокмпозитів та ступінь сегрегації полімерних компонентів

Зразок	Температура склування (максимум дельта), ° С		Модуль пружності при +25°С, МПа	Модуль пружності при - 25°С, МПа	Ступінь сегрегації полімерних компонентів в α
	ПУ	ПГЕМА			
ПУ	-25	-	59	689	-
ПГЕМА	-	+140	3140	4448	-
Напів-ВПС17 ПГЕМА	-25	+112,5	150	1380	0.0376
Напів-ВПС17ПГЕМА +3% денсилу	-32,5	+125	254	1077	0.1629
Напів-ВПС17ПГЕМА +5% денсилу	-28,7	+125	440	1689	0.1370
Напів-ВПС17ПГЕМА +10% денсилу	-28,7	+115	248	1254	0.1368
Напів-ВПС17ПГЕМА +15% денсилу	-25	+107,5	356	1714	0.0891
Напів-ВПС 37 ПГЕМА	-42,5	+140	580	1333	0.3884
Напів-ВПС37ПГЕМА +3% денсилу	-33,7	+125	349	1222	0.2338
Напів-ВПС37ПГЕМА +10% денсилу	-37,5	+132,5	595	1642	0.2398
Напів-ВПС37ПГЕМА +15% денсилу	-33,7	+127,5	723	2191	0.2770

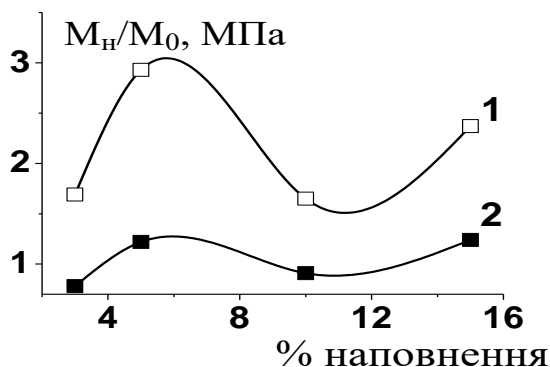


Рис.4. Концентраційна залежність відношення модулів пружності наповнених напів-ВПС ПУ/ПГЕМА 83/17 до модуля пружності вихідної матриці при різних температурах: 1– при +25° С; 2 – при -25 °С

температура склування відбувається в тому ж температурному діапазоні, що і в ПУ (рис.5, криві 3-6). Максимуми ПГЕМА в нанокompозитах також зменшуються за амплітудою по відношенню до максимуму в напів-ВПС37 (рис.5, крива 2), та зміщуються в бік низьких температур. Це може означати, що в нанокompозитах на основі матриці напів-ВПС37

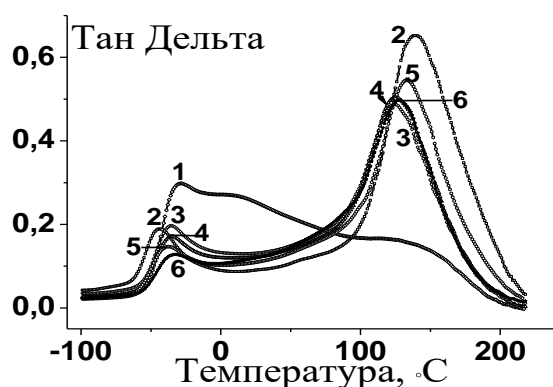


Рис.5. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат для ПУ (1), напів-ВПС 37% ПГЕМА (2), для нанокompозитів, що містять 3% (4), 5% (5), 10% (6), 15% (6) наповнювача денсилу

до поглиблення мікрофазового розподілу на рівні полімерних компонентів матриці. При введенні наповнювача денсилу в матрицю з 37% ПГЕМА, відбувається протилежне явище - зменшення ступеня сегрегації полімерних компонентів. Це результат утворення поверхневих шарів полімерів на поверхні наповнювача, які складаються з поліуретану та ПГЕМА, що призводить до зміни співвідношення компонентів в об'ємі матриці і, як результат, до зменшення ступеня сегрегації полімерних компонентів матриці з 37% ПГЕМА.

1. Наноструктурированные полимерные материалы и нанокompозиты на основе взаимопроникающих полимерных сеток для биомедицинского применения / Л.В.Карабанова, Ю.П.Гомза, С.Д.Несин, О.Н. Бондарук, И.И. Геращенко, Е.Ф. Воронин, Л.В. Носач, В.И.Зарко, Е.М. Пахлов // Наноразмерные системы и наноматериалы: состояние и перспективы развития исследований в Украине. – Київ: Академперіодика, 2014. – С. 724-730.

2. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. – Т. 2. – С.229-255.

Це пов'язано із формуванням агрегатів та кластерів нанонаповнювача при його концентраціях, що перевищують 5%мас., як наслідок, зменшення питомої поверхні наповнювача, що впливає на властивості матриці.

На рис.5 представлені температурні залежності тангенсу кута механічних втрат для ПУ, для напів-ВПС37%, та для нанокompозитів, що містять нанонаповнювач денсил. Видно, що максимум поліуретану в напів-ВПС37 має суттєво нижчу амплітуду по відношенню до вихідного ПУ, та зсувається в сторону низьких температур. Це пов'язано з пригніченням сегментального руху в ПУ в присутності ПГЕМА. Для нанокompозитів спостерігається також пригнічений сегментальний рух в поліуретані, але температура склування відбувається в тому ж температурному діапазоні, що і в ПУ (рис.5, криві 3-6). Максимуми ПГЕМА в нанокompозитах також зменшуються за амплітудою по відношенню до максимуму в напів-ВПС37 (рис.5, крива 2), та зміщуються в бік низьких температур. Це може означати, що в нанокompозитах на основі матриці напів-ВПС37 формуються поверхневі шари на поверхні наповнювача денсилу, які включають як поліуретан, так і ПГЕМА. В результаті, в ПГЕМА також спостерігається пригнічення сегментального руху та втрата кооперативності сегментального руху, результатом чого є зсув температури склування в бік низьких температур.

Ступінь сегрегації полімерних компонентів α в багатокомпонентних системах є мірою фазового поділу[2]. Було розраховано α в ненаповнених напів-ВПС, та в нанокompозитах за методикою [2]. Дані розрахунків наведені в табл.1. При введенні наповнювача денсилу в матрицю з 17% ПГЕМА ступінь сегрегації полімерних компонентів збільшується. Це означає, що введення наповнювача денсилу призводить

ПОРИСТИСТЬ ТА ПИТОМА ПОВЕРХНЯ ПОСС-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ ПУ/ПГПМА НАПІВ-ВПС

Карабанова Л.В., Гончарова Л.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, glove@meta.ua

Поліуретанові (ПУ) композити, що мають винятково збалансовані властивості, такі як відмінна гнучкість, еластичність, широкий діапазон твердості, хороші міцність на розрив, стійкість до стирання і атмосферних впливів, хімічну та термостійкість, є чудовою стартовою платформою для подальшого вдосконалення з метою вузькоспрямованого використання, зокрема, як газобар'єрні системи. Помітного прогресу в цьому напрямку вдалося досягти за рахунок введення до складу ПУ композитів реакційноздатних нанонаповнювачів, таких як функціоналізовані поліедральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС), що здатні хімічно зв'язуватися з ПУ матрицею [1]. Газобар'єрні властивості нанокompозитів з ПОСС зростали зі збільшенням щільності зшивання, яка залежала від типу функціональної групи, присутньої в нанонаповнювачі. Введення дигідрокси-функціоналізованого 1,2-пропандіолізобутил ПОСС (Hybrid Plastics Co. Inc.) у ПУ матрицю виявилось ефективним для отримання нанокompозитів з більш упорядкованою структурою та покращеною термостійкістю [2]. А у випадку використання багатокомпонентної полімерної матриці, отриманої методом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), що складалася з ПУ сітки та лінійного компоненту полі(гідроксипропилметакрилату) (ПГПМА), введенням дигідроксифункціоналізованого 1,2-пропандіолізобутил ПОСС вдалося покращити в'язкопружні властивості композитів [3]. В даній роботі продовжили дослідження ізотермічної адсорбції парів метанолу ПОСС-вмісними нанокompозитами з метою оцінки впливу вмісту 1,2-пропандіолізобутил ПОСС на пористість та питому поверхню створених нанокompозитів.

ПОСС-вмісні нанокompозити на основі багатокомпонентної матриці отримували за методиками [2-3]. Ізоціанатною складовою ПУ сітки був адукт триметиллолпропану з толуїлендіізоціанатом, а гідроксилвмісним компонентом обрали трифункціональний олігоетергліколь з мол. масою ~5000. ПОСС вводили в систему в процесі синтезу ПУ сітки у кількості 1, 5 і 10 мас. %. Напів-ВПС формували контрольованим набряканням ПОСС-вмісних ПУ плівок у гідроксипропилметакрилаті і наступним УФ-опроміненням. Співвідношення компонентів ПУ/ПГПМА для напів-ВПС складало 85/15 та 70/30 (надалі напів-ВПС15 та напів-ВПС30, відповідно). Для порівняння отриманих результатів також досліджували вихідні матриці напів-ВПС без ПОСС.

Основою для розрахунків пористості та питомої поверхні нанокompозитів були експериментальні ізотерми адсорбції парів метанолу зразками вихідних матриць напів-ВПС та нанокompозитів на їхній основі з застосуванням вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3-4 мг/мм за температури 20°C.

Ізотерми адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС різного складу та нанокompозитів на їхній основі наведені на рисунку 1. Максимальна величина адсорбції метанолу для серії напів-ВПС15 знаходиться в діапазоні 0,75- 0,90 ммоль/г, а для серії напів-ВПС30 є трохи вищою – 0,80-0,95 ммоль/г. За класифікацією Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ) [4] такі ізотерми адсорбції відносять до третього типу. Це означає, що рівняння БЕТ може бути застосовано до таких ізотерм в області малих тисків пари [5] у вигляді:

$$\frac{P/P_0}{a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot a_i} + \frac{C-1}{C \cdot a_i} \cdot \frac{P}{P_0}$$

де P/P_0 - відносний тиск парів сорбату; a - кількість сорбованої речовини, ммоль/г;
 a_m - кількість сорбованої речовини у мономолекулярному шарі, ммоль/г; C – константа.

Отримані експериментальні дані дозволяють розрахувати питому поверхню ($S_{\text{пит}}$), сумарний об'єм пор (W_0) та середній радіус пор ($r_{\text{сер}}$) синтезованих матеріалів [6]. З цією метою ізотерми адсорбції були перебудовані відповідно до рівняння БЕТ, вони представлені

на рисунку 2. Видно, що в області низьких відносних тисків парів метанолу криві мають лінійні ділянки.

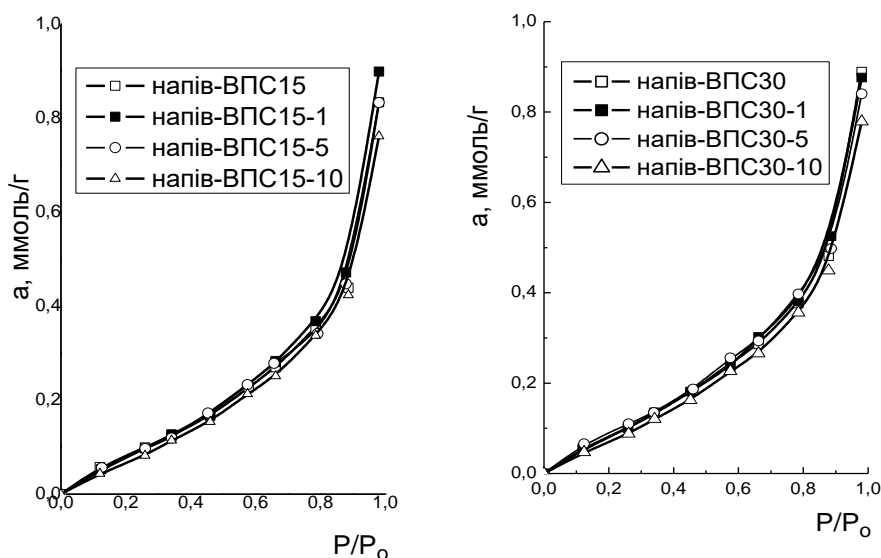


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС та нанокомпозитів на їхній основі з різним вмістом ПОСС

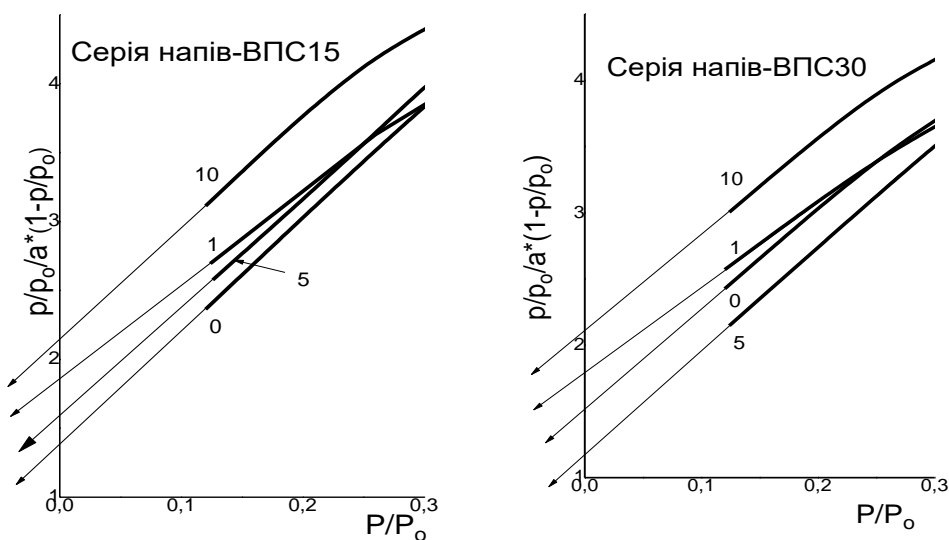


Рисунок 2 – Експериментальні дані з ізотермічної адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС та нанокомпозитів на їхній основі з різним вмістом ПОСС, представлені в рамках рівняння БЕТ

Результати розрахунків параметрів пористості наведені в таблиці. З даних таблиці видно, що питома поверхня матриць напів-ВПС зростає з вмістом лінійного компонента напів-ВПС ПГПМА з 11.3 до 12.2 м²/г. Незалежно від складу напів-ВПС при введенні 1 мас. % ПОСС питома поверхня нанокомпозитів також збільшується. Однак при подальшому додаванні кількості нанонаповнювача ПОСС до 5-10 мас. % спостерігається стала тенденція зменшення значень питомої поверхні нанокомпозитів.

Сумарний об'єм пор у матриці напів-ВПС15 менший, порівняно з напів-ВПС30 (таблиця). При додаванні 1 мас. % наночасток ПОСС сумарний об'єм пор напів-ВПС15 нанокомпозитів зростає, а для напів-ВПС30 нанокомпозитів залишається майже на тому ж

рівні, що й у матриці. При подальшому збільшенні вмісту POSS до 5-10 мас. % сумарний об'єм пор зменшується у обох типів нанокompозитів.

Таблиця – Параметри пористості напів-ВПС та POSS-вмісних нанокompозитів на їхній основі					
Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{макс}}$, моль/г	W_0 , см ³ /г	$r_{\text{сер}}$, Å
напів-ВПС15	0,10408	11.3	8.34×10^{-4}	$3,38 \times 10^{-2}$	59,8
напів-ВПС15-1	0,11726	12.7	8.99×10^{-4}	$3,64 \times 10^{-2}$	57,3
напів-ВПС15-5	0,10753	11.7	8.33×10^{-4}	$3,38 \times 10^{-2}$	57,8
напів-ВПС15-10	0,09824	10.6	7.62×10^{-4}	$3,09 \times 10^{-2}$	58,3
напів-ВПС30	0,11261	12.2	8.89×10^{-4}	$3,60 \times 10^{-2}$	59,0
напів-ВПС30-1	0,12225	13.2	8.76×10^{-4}	$3,55 \times 10^{-2}$	53,8
напів-ВПС30-5	0,11204	12.1	8.40×10^{-4}	$3,40 \times 10^{-2}$	56,2
напів-ВПС30-10	0,10683	11.6	7.79×10^{-4}	$3,16 \times 10^{-2}$	54,5

Середній розмір пор в досліджених зразках POSS-вмісних нанокompозитів варіює в межах від 50 до 60 Å. За класифікацією Дубініна [7], матеріали, що мають пори до 20 Å відносять до мікропористих, а ті, що мають пори розміром більше 200 Å – до макропористих. Згідно цієї класифікації, досліджені зразки з наявними порами розміром від 20 до 200 Å відносять до матеріалів з перехідними порами.

Окрім того, з таблиці видно, що при введенні POSS в напів-ВПС матриці, середній розмір пор дещо знижується. Найбільше зниження значень спостерігали при введенні мінімальної кількості нанонаповнювача в напів-ВПС30 нанокompозитах: від 59 до 54 Å. Очевидно, хімічне вбудовування POSS наночасток в ПУ ланцюг [2] призводить до ущільнення структури напів-ВПС, що відбивається на зменшенні пор за розміром. При цьому сумарний об'єм пор також зменшується з ростом вмісту POSS в напів-ВПС.

Отже, включення POSS до складу композитів на основі поліуретан-полі(гідроксипропілметакрилат)них напів-ВПС веде до утворення матеріалів з перехідними порами розміром 50-60 Å та ущільненню їхньої структури, що є перспективним для використання отриманих нанокompозитів як газороздільних бар'єрних мембран.

1. Joshi M., Adak B., Butola B.S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications // Prog. Mat. Sci. – 2018. – 97. – P. 230–282.

2. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Sapsay V.I., Klymchuk D.O. Synthesis, morphology and thermal properties of the POSS-containing polyurethane nanocomposites // Chem. Phys. Tech. Surf. – 2016. – 7, № 4. – P. 413–420.

3. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Babkina N.V., Sapsay V.I., Klymchuk D.O. POSS-containing nanocomposites based on polyurethane/poly(hydroxypropyl methacrylate) polymer matrix: dynamic mechanical properties and morphology // Polym. Testing. – 2018. – 69. – P. 556–562.

4. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – 60, № 2. – P. 309–319.

5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир. – 1970. – 408 с.

6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.:Химия. – 1978. – 244 с.

7. Dubinin M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. // Chem. Rev. – 1960. – 60, № 2. – P. 235–241.

РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕФІРНИХ ЗВ'ЯЗНИХ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СКОПЛАСТИКОВИХ ТРУБ З ПІДВИЩЕНОЮ ГЕРМЕТИЧНІСТЮ

Карандашов О. Г., Авраменко В. Л., Підгорна Л. П., Бабічев О. О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна
nokturnok@gmail.com

Високі фізико-механічні характеристики епоксидних та поліефірних склопластиків є необхідною, але недостатньою умовою для успішного застосування цих матеріалів в різних конструкціях в умовах дії хімічних середовищ, напружень та температур [1,2].

Для раціонального використання склопластикових виробів необхідно мати результати досліджень їх хімічного опору, які включають оцінку стабільності експлуатаційних властивостей в умовах дії різних хімічних середовищ під високим тиском (до 6 МПа).

Метою дослідження було виявлення можливості використання зв'язних на основі поліефірних олігомерів для виробництва склопластикових труб діаметром 100 мм і товщиною 2,2 мм методом косошарового поздовжньо-поперечного намотування, які призначені для транспортування каналізаційних стоків та різних рідких середовищ при підвищеному тиску.

Робота виконувалась за завданням підприємства ТОВ «Склопластикові труби» (м.Харків).

Для цього використовували зв'язні на основі ізофталевого поліефірного олігомеру Palatal P69-02, епоксисинтетичного вінілефірного олігомеру Atlas 590, поліефірного олігомеру Aropol K-530 та різних твердників холодного та гарячого тверднення: метилізобутилкетонпероксиду Curox I300, третбутилпероксидбензоїлу ТВРВ та метилетилкетонпероксиду Butanox M-50. Як каталізатор використовували 6 %-й розчин нафтенату кобальту у стиролі. Модифікаторами були обрані поліуретанові олігомери марок Пластур і УРЕП, а також похідні оксипропілтриметоксисиланів марок GLIMO та МЕМО.

У склопластиків, які одержували на основі модифікованих поліефірних зв'язних оптимальних складів (після низки технологічних досліджень з установаження потрібної температури (100–110 °С), часу тверднення (не більше 10 хв) та життєздатності при 30 °С не менше 2 годин), досліджували сорбційно-дифузійні процеси і зміну експлуатаційних властивостей (ударної в'язкості, руйнівної напружки при вигині, герметичності та руйнівної напружки при кільцевому розтягу) після впливу різних хімічних середовищ (10 % розчин NaOH, 10 % розчин NaCl, 10 % розчин HNO₃, 1 % розчин NH₂Cl, 3 % розчин ПАР ОП–7 та ін.) при кімнатній температурі протягом 1 – 30 діб та після кип'ятіння в цих середовищах протягом 1 – 7 діб.

Руйнівне напруження при кільцевому розтягу визначали шляхом розтягування кільцевих зразків склопластикових труб по їх площині за допомогою внутрішнього тиску, який створюється жорсткими напівдисками пристрою випробувальної машини.

Герметичність та крихкість труб оцінювали при випробуваннях на гідростенді СГІ-99. Під час випробувань фіксували два показники:

1) Показник напруження «першого тріску» – внутрішнє напруження у трубопроводі, при якому зразок виробу утворює характерний звук, який свідчить про порушення цілісності виробу. Однак дане мінімальне початкове руйнування може не вести за собою втрату герметичності.

2) При подальшому підвищенні напруження заміряється значення, при якому на поверхні склопластикової труби виявляються перші сліди випотівання («перша теча») або поява свищів, що сигналізує про втрату герметичності і неможливість подальшого випробування та використання виробу при більш високому напруженні.

Було встановлено, що найбільша зміна маси зразків при знаходженні в різних середовищах відбувається через 24 години. Рівноважне значення сорбції модифікованих поліефірних склопластиків досягається через 75 годин з моменту занурення.

Сорбційні та дифузійні процеси під дією досліджуваних речовин в меншому ступені відбуваються в зразках, отриманих на основі епоксिनволачного вінілефірного олігомеру Atlas 590 та суміші твердників Curox I300:TBPB в присутності модифікаторів. Показники коефіцієнту дифузії, сорбції та проникності для композицій на основі цього олігомеру та модифікаторів – похідних оксипропілтриметоксисиланів декілька нижчі, за інших (наприклад, табл.1)

Таблиця 1 – Сорбційно–дифузійні показники хімічної стійкості поліефірних склопластиків після дії води та 10%-ого розчину азотної кислоти

Склад композиції	Коефіцієнт дифузії ($\text{см}^2/\text{с}$) $\cdot 10^7$		Коефіцієнт сорбції ($\text{г}/\text{см}^3$)		Коефіцієнт проник-ності ($\text{г}\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot\text{с}$) $\cdot 10^{10}$	
	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O
Palatal P69-02:Curox I300:TBPB:HK	2,10	3,20	0.0012	0,0122	2,5	3,9
Atlas 590:Curox I300:TBPB:HK	1,86	3,16	0,0008	0,0103	1,5	3,4
Palatal P69-02:Curox I300:TBPB:HK: GLIMO	1,70	2,80	0,0008	0,0082	2,0	3,5
Atlas 590:Curox I300:TBPB:HK: GLIMO	1,54	2,38	0,0005	0,0070	1,3	3,2

Дослідження за зміною фізико-механічних показників склопластиків показали, що значення цих показників після витримки в різних середовищах протягом 15 – 30 діб зменшуються на 5 – 15 %, що дозволяє експлуатувати склопластикові труби з цих компаундів для транспортування деяких хімічних середовищ та каналізаційних стоків різних підприємств. Причому введення модифікаторів позитивно впливає на показники міцності (їх значення зростає на 50 – 80 %) та вдвічі підвищує показники герметичності. Введення похідних оксипропілтриметоксисиланів поліпшує змочуваність склоровингу зв'язним, дозволяє отримати більш щільну структуру склопластика та призводить до підвищення герметичності труб.

Таким чином, розроблені склади модифікованих поліефірних зв'язних та проведені дослідження хімічного опору та герметичності поліефірних склопластиків для отримання склопластикових труб методом косошарового поздовжньо-поперечного намотування з підвищеними показниками міцності, підвищеною герметичністю та зниженою крихкістю, які можуть використовуватися для транспортування каналізаційних стоків та різних рідких середовищ з підвищеним тиском (до 6 МПа).

1. Перлин С.М., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. – М.: Химия, 1983. – 184 с.

2. Карандашов О.Г., Авраменко В.Л., Підгорна Л.П., Дегтярь В.В. Розробка хімічно–стійких епоксидних клеїв для монтажу склопластикових труб // Вісник НТУ «ХП», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2018. – №39(1315). – С.55 – 59.

СИНТЕЗ ОСНОВ ШИФФА НА ОСНОВІ НОВИХ ГІБРИДІВ 1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ З АКРИДИН-9(10H)-ОНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

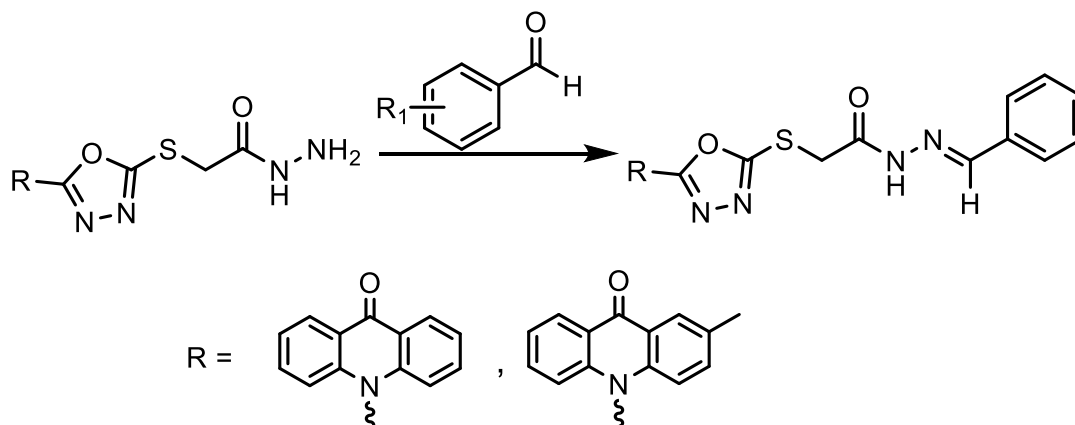
*Карпенко Ю.В., Омелянчик Л.О., Панасенко Т.В., Внуков Д.Д.,
Примаєв В.С., Аришнікіна К.Ю.*

Запорізький національний університет, karpenko.y.v@gmail.com

Об'єднання в одній молекулі двох фармакофорних фрагментів – акридонового й азольного гетероциклів, зв'язаних метиленовим містком, може привести до одержання сполук, що проявляють широкий спектр біологічної активності. Ядро 1,3,4-оксадіазолу належить до відомих та одних із найважливіших гетероциклічних фрагментів, який є невід'ємною складовою багатьох природних сполук та лікарських засобів [1].

Основи Шиффа – важливий клас органічних сполук, який застосовують у медичній і фармацевтичній галузях. Це альдегідо- або кетоподібні сполуки, в яких карбонільна група замінена іміно- чи азометиновою групою. Вони демонструють широкий спектр біологічної дії. Основи Шиффа добре описані в фаховій літературі через протівірусну та протимікробну активності [2].

Похідні 1,3,4-оксадіазолу широко відомі як антибактеріальні та фунгіцидні препарати, тому цікаво проаналізувати сполуки, які, ймовірно, наділені високою антибактеріальною активністю. Підсиленням прояву бактеріостатичної дії сполук є також, безперечно, наявність акридонового ядра, яке впливає на структуру та функцію нуклеїнових кислот. Механізм їх протимікробної дії пояснюється утворенням комплексних сполук з ДНК або РНК, що, крім того, знижує резистентність мікроорганізмів до антибіотиків і сульфаніламідних препаратів. Похідні акридин-9(10H)-ону вбудовуються в молекули нуклеїнових кислот між сусідніми парами основ (інтеркаляція) та змінюють їх структуру. Інший механізм дії пов'язаний з інгібуванням ДНК-полімерази бактерій шляхом зв'язування з матричною ДНК [3]. З врахуванням цього, нами розроблено нову стратегію синтезу основ Шиффа на базі нових 10-((1,3,4-оксадіазол-2-іл)метил)акридин-9(10H)-онів.



1. Карпенко, Ю.В.; Омелянчик, Л.О.; Самура, Т.О.; Омелянчик, В.М. Синтез та дослідження залежності «структура – гостра токсичність» нових гібридів 1,3,4-оксадіазол-2-тіону з акридин 9(10H)-оном. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. **2018**. № 4. С. 5-13.

2. Praveen A.S., Yathirajan H.S., Narayana B., Sarojini B.K. Synthesis and spectroscopic characterization of some novel Schiff bases of benzylidene derivatives. *Der PharmaChemica*. **2014**. Vol. 6. Issue 1. P. 1–6.

3. Thimmaiah K., Ugarkar A. G., Martis E. F., Shaikh M. S., Coutinho E. C., Yergeri M. C. Drug–DNA interaction studies of acridone-based derivatives. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*. **2015**. Vol. 34. No 5. P. 309–331.

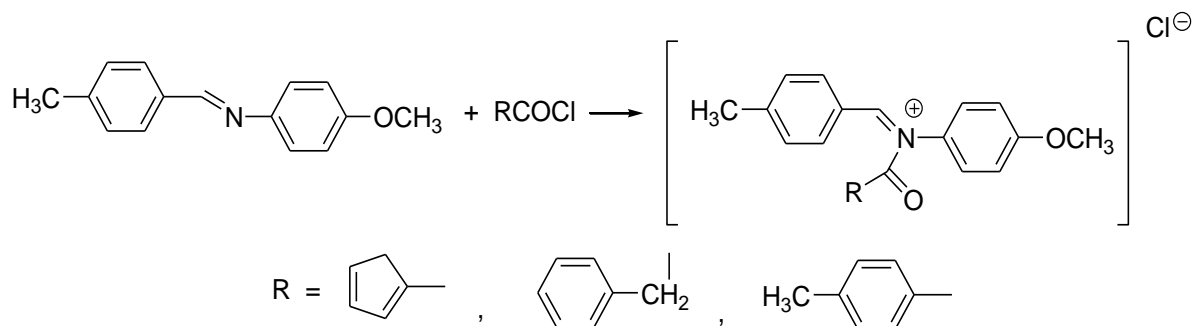
РЕАКЦІЯ АЦИЛІМІНІЄВИХ СОЛЕЙ З ЕСТЕРАМИ АМІНОКИСЛОТ

Климко Ю. Є.

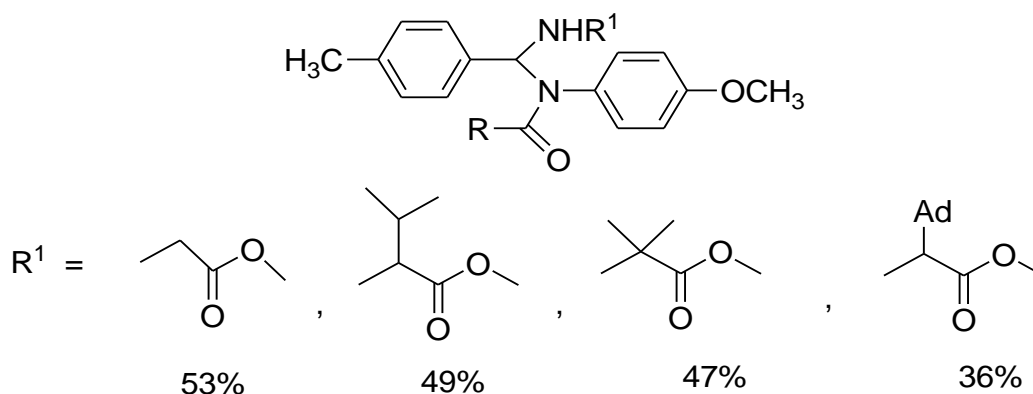
Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського", yeklimko@ukr.net

Вперше показана можливість N-алкілювання естерів амінокислот ацилімінієвими солями з утворенням відповідних N-алкіламідів. Вихідні ацилімінієві солі були отримані за схемою по стандартній методиці [1,2].



Синтез здійснювався кип'ятінням реагентів в діхлоретані в присутності триетиламіну.



Виходи продуктів для відповідних естерів зазначені на схемі. Широкий набір різноманітних радикалів, як в амінокислотній, так і в ацилюючих компонентах призводить до великої кількості сполук з можливою фізіологічною активністю. Всі синтезовані речовини були ідентифіковані за допомогою спектроскопічних методів.

[1]. Bohme H., Hartke K.// Chem. Ber.-1963.-96, №2-S.600-603.

[2]. Драч Б.С.,

Броварец В.С., Смолий О.Б.//Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов/ Киев.: Наукова думка, 1992.- 174 С.

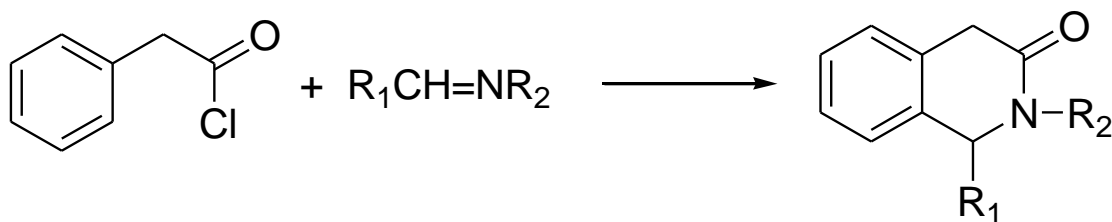
СИНТЕЗ АДАМАНТИЛВМІСНИХ 3-ОКСОТЕТРАГІДРОІЗОХІНОЛІНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АМІДОАЛКІЛЮЮЧИХ РЕАГЕНТІВ

Клімко Ю.Є., Скімова А.А.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», yeklimko@ukr.net

Ядро тетрагідроізохіноліну входить до складу таких відомих алкалоїдів, як коріпалін, глауцин, пронуциферін та інших. Багато з них проявляють протимікробну, спазмолітичну, протизапальну активність. З іншої сторони, відомо, що наявність об'ємних каркасних замісників (адамантил, діамантил, тощо) в молекулі з фармакоформними групами збільшує ліпофільність, знижує токсичність, в деяких випадках суттєво підвищує активність препаратів.



I: $R_1=Ph$; $R_2=Ad-$, $AdCH_2-$, $AdCH_2CH_2-$

II: $R_1=AdCH_2-$, $R_2=Ph$

Метою представленої роботи є синтез потенційно активних препаратів, що містять в положеннях 1 і 2 ізохінолінового ядра різні адамантилвмісні радикали.

Для одержання представлених на схемі структур було застосовано метод амідоалкілюючих агентів – основ Шиффа [1]. Останні були синтезовані на основі бензальдегіду і адамантилвмісних амінів (I) та 2-(1-адамантил)етанолу і аніліну (II).

Реакція проводилась в середовищі дихлоретану а присутності надлишку триетиламіну.

Виходи цільових продуктів були: для $R_2=Ad$ - 78%, $AdCH_2$ – 84%, $AdCH_2CH_2$ – 87% , $R_2=AdCH_2$ – 66%.

Будова речовин доведена методами ІЧ, ЯМР 1H та ^{13}C спектроскопії.

1. Venkov A.P., Mollov N.M.//Synthesis. – 1982. - №3. – P.216-217.

ВЗАЄМОДІЯ ГІДРАЗИНІВ І ГІДРАЗИДІВ З АЛЬДЕГІДАМИ ТА КЕТОНАМИ

Козакова О.Д., Листван В. М, Листван В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

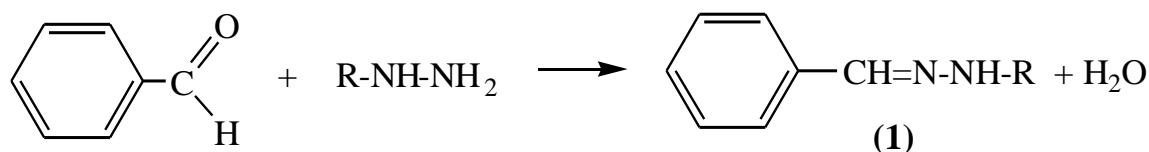
При взаємодії карбонільних сполук з гідрaziном та його алкіл- та арил- похідними утворюються сполуки з подвійним зв'язком $C=N$ – гідразони.

Похідні карбонільних сполук із подвійним зв'язком $C=N$, в тому числі сполуки класу азометинів, які уже тривалий синтезуються на кафедрі хімії Житомирського університету, є перспективними об'єктами для пошуку речовин - потенційних антиоксидантів, про що свідчать результати нашого минулорічного дослідження. В сучасному суспільстві значного поширення набули такі сполуки як антиоксиданти. Їх широко застосовуються у промисловості для збільшення термінів зберігання різноманітних речовин, які окиснюються, та в медичній практиці для лікування ВРО-зумовленої патології.

Мета нашого дослідження полягає в здійсненні теоретичного аналізу та практичне дослідження методів синтезу похідних ароматичних альдегідів із подвійним зв'язком $C=N$

(азометини та гідрозони) з потенційними антиоксидантними властивостями та подальша оптимізація процесу добування необхідних нам сполук.

За рахунок взаємодії гідразинів і гідразидів з альдегідами і кетонами ми продукти реакції – гідрозони (1).



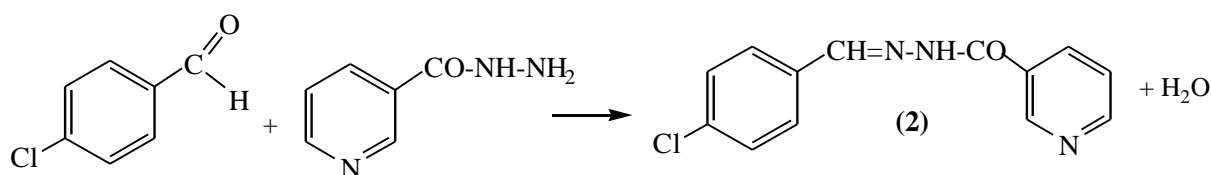
За звичайних умов гідрозони є прозорою кристалічною речовиною зі слабкими основними властивостями.

Окрім захисту біологічних субстратів від неферментативних процесів окиснення та підтримання вільно-радикальних самоокиснювальних процесів в клітинах живих організмів, гідрозони також можуть бути використані для ідентифікації альдегідів та кетонів за температурами плавлення цих похідних. [2]

Під час проведення цього дослідження, нами було проведено ряд наступних взаємодій карбонільних сполук класу кетони та альдегіди з гідразидом ізонікотинової кислоти.

Ізонікотиновий гідразид є засобом лікування проти туберкульозу, тому синтез його нових похідних має важливе практичне та теоретичне значення в галузі пошуку іноваційних лікарських препаратів. Ми синтезували деякі його нові похідних, де в якості вихідних речовин використовували ароматичні альдегіди.

В реакції парахлорбензальдегіду з ізоніазидом отримали гідразид, що містить піридинове кільце та атом хлору в молекулі.(2)



Також було використано 2-метоксибензальдегід та 3,4-диметоксибенальдегід для взаємодії з гідразидом ізонікотинової кислоти.

В результаті дослідження нами було отримано 4 нових сполуки класу гідрозони, які можна використовувати для подальшого вивчення антиоксидантних властивостей цих похідних. Біологічні дослідження синтезованих речовин плануються в майбутньому.

Умови проходження взаємодії альдегідів та кетонів з гідразинами та гідразидами є досить м'якими. Реакції відбуваються за незначного нагрівання, без впливу таких факторів як тиск та каталізатор. В ролі розчинника можна використовувати ізопропіловий спирт.

Попереднє вивчення антиоксидантних властивостей отриманих сполук дозволило виявити притаманну деяких з них помітну антирадикальну дію і довело перспективність подальших досліджень у цьому напрямку.

СИНТЕЗ, МОДИФІКАЦІЯ ТА ПРОТИСУДОМНА АКТИВНІСТЬ ЗАМІЩЕНИХ СПІРО[ІНДОЛІН-[1,2,4]ТРИАЗИНО[С]ХІНАЗОЛІНІВ]

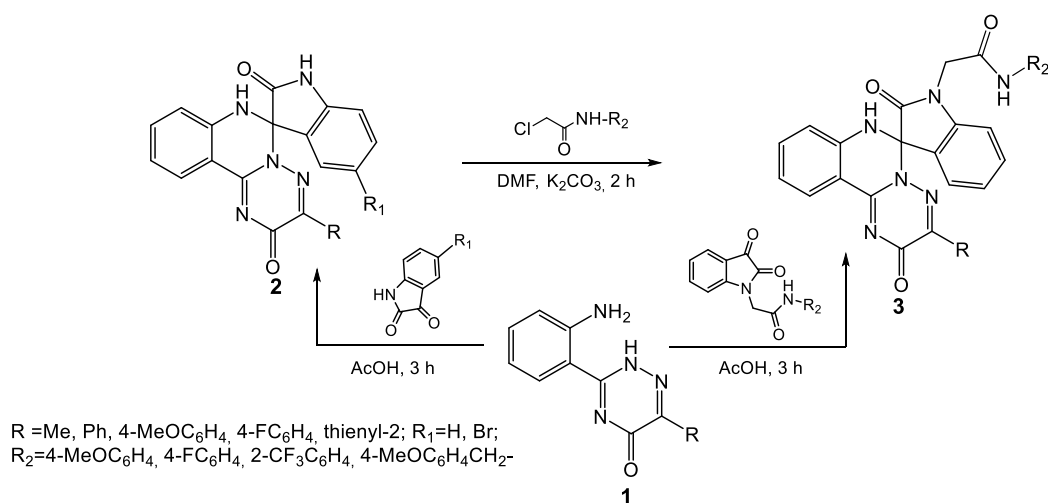
Коломоєць О.С.

Запорізький державний медичний університет

alexandrakolomoets@gmail.com

Останнім часом інтерес наукових колективів до ізатинів, пов'язаний, з можливістю їх застосування для синтезу оригінальних спіросполучених гетероциклічних систем. Значний їх хімічний потенціал та висока біологічна дія є виправданою у контексті «гібрид-фармакофорного підходу». Так, серед спіроіндолінів відомі цілі групи ефективних протисудомних лікарських засобів та кандидатів у ЛЗ. Проте, спіросполучення індолінового та триазинохіназолінового фрагментів з метою пошуку потенційних біологічно активних речовин не проводилося. Отже у рамках реалізації зазначеного підходу, вирішено дослідити реакції [5+1]-циклоконденсації 6-*R*-3-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазин-5(2*H*)-онів (**1**) з ізатином та його заміщеними, провести модифікацію синтезованих спіросистем з метою пошуку нових перспективних протисудомних агентів.

Встановлено, що взаємодія сполук **1** з ізатином та 5-бромізатином у льодяній ацетатній кислоті протягом 3 год приводить до 3'-*R*-спіро[індолін-3,6'-[1,2,4]триазино[2,3-*c*]хіназолін]-2,2'(7'*H*)-діонів (**2**). Показано, що [5+1]-циклоконденсація сполук **1** з *N*-арил-(бензил)-2-(2,3-діоксоіндолін-1-іл)ацетамідами у зазначених умовах також протікає регіоселективно та з високими виходами кінцевих продуктів (**3**). Останні також синтезовані алкілуванням сполук **2** хлорацетанілідами або хлорацетобензилами у ДМФА при наявності еквімолярної кількості калію карбонату.



Будова синтезованих сполук була встановлена комплексом фізики-хімічних методів: ¹H, ¹³C ЯМР-, хромато-мас- та мас-спектри. На користь утворення сполук **2** та **3** безапеляційно вказують дані ¹³C ЯМР спектрів, а саме наявність сигналу *sp*³-гібридизованого атому Карбону спіропозиції (положення 6) при 77.90-78.12 м.ч. та найбільш дезекранованих сигналів *sp*²-гібридизованих атомів Карбону при 172.3-170.7 м.ч. (положення 2') та 160.1-163.2 м.ч. (положення 2).

Проведений скринінг протисудомної активності показав, що синтезовані сполуки суттєво збільшували латентний період виникнення судом, скорочували тривалість клоніко-тонічної фази та запобігали загибелі тварин. Виявлено ряд сполук, які перевищують або конкурують за дією з найбільш застосовуваним в сучасній неврології лікарським засобом «Ламотриджин».

ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ ГІДРОГЕНПЕРОКСИДОМ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Кузнецова К.І., Флейчук Р.І., Гевусь О.І.

Національний університет «Львівська політехніка», rina.sky90@gmail.com

В останні роки багато досліджень були присвячені вивченню нових гетерогенних систем, які можуть вибірково перетворювати циклогексанон у функціональні похідні карбонових кислот з використанням гідрогенпероксиду як окисника[1-7]. Пероксид водню як реагент є практично ідеальним окисником, оскільки у результаті реакції він перетворюється у воду. У публікаціях [8-11] стверджується, що взаємодія циклогексанону з 30%-ним H_2O_2 у присутності різноманітних каталізаторів призводить до утворення як основного продукту ε -капролактону. Однак наші спроби відтворити цю реакції не призвели до успіху.

Тому метою нашої роботи було дослідження реакції окиснення циклогексанону та його похідних гідрогенпероксидом в лужному середовищі.

Окиснення циклогексанону (1) лужним пероксидом водню відбувалось за кімнатної температури (18...24°C) при мольному співвідношенні циклогексанон : пероксид водню : натрій гідроксид, як 1 : 4 : 4. Реакційну суміш витримували 24 год. при перемішуванні та нейтралізували соляною кислотою. Після виділення отримали 6-гідропероксигексанову кислоту (2), вихід 94%. Слідів лактону в реакційній суміші не виявлено.

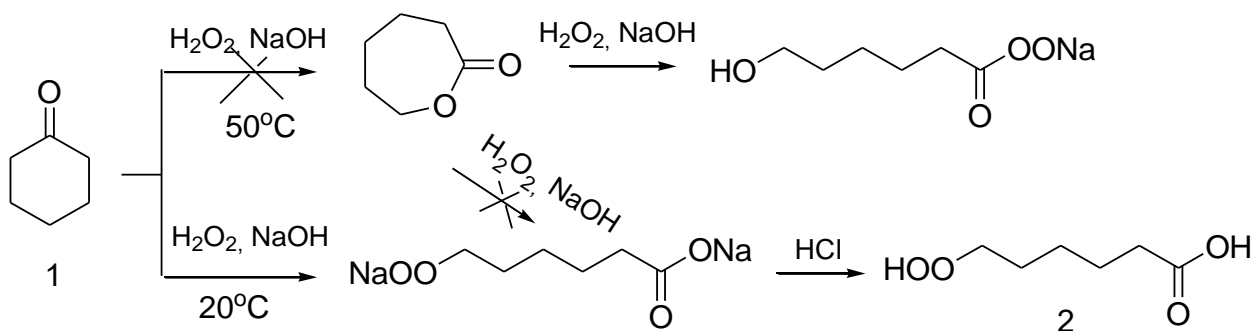


Схема 1. Окиснення циклогексанону гідроген пероксидом в лужному середовищі

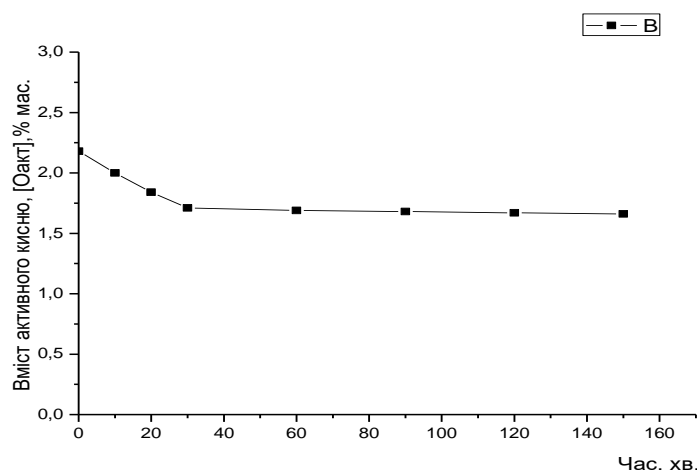


Рис.1. Кінетична крива витрати активного кисню при окисненні циклогексанону

За аналогічною схемою було проведено реакцію окиснення пероксидів циклогексанону. 1,1'-диоксидициклогексанол (3) та 1-[(1-гідропероксициклогексил) перокси]циклогексанол (4) отримували шляхом додавання циклогексанону (1) до пероксиду водню в кислому та нейтральному середовищі відповідно.

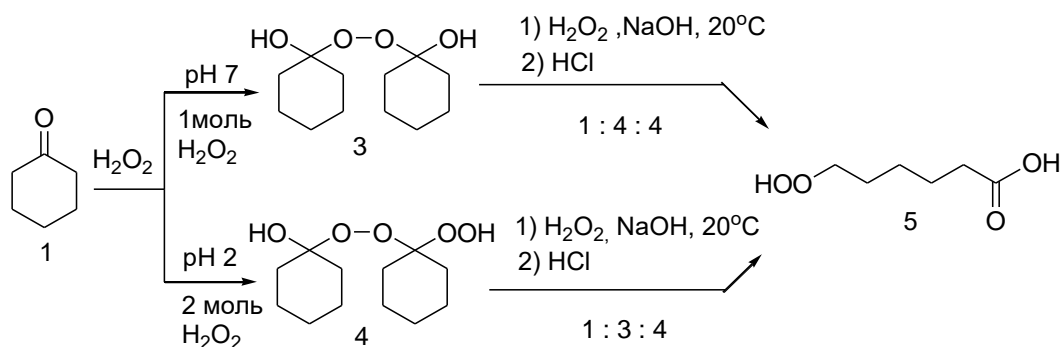


Схема 2. Одержання пероксидів циклогексанону та їх подальше окиснення лужним пероксидом водню

Окиснення 1,1'-диоксидициклогексанолу (3) лужним пероксидом водню проводили аналогічно до окиснення циклогексанону. Вихід гідропероксикарбової кислоти (5) складав 84%. Окиснення 1-[(1-гідропероксициклогексил) перокси]циклогексанолу (4) лужним пероксидом водню відбувалось за кімнатної температури ($18...24^\circ C$) при мольному співвідношенні 1-[(1-гідропероксициклогексил) перокси]циклогексанол : пероксид водню : натрій гідроксид, як 1 : 3 : 4. Вихід продукту 89%.

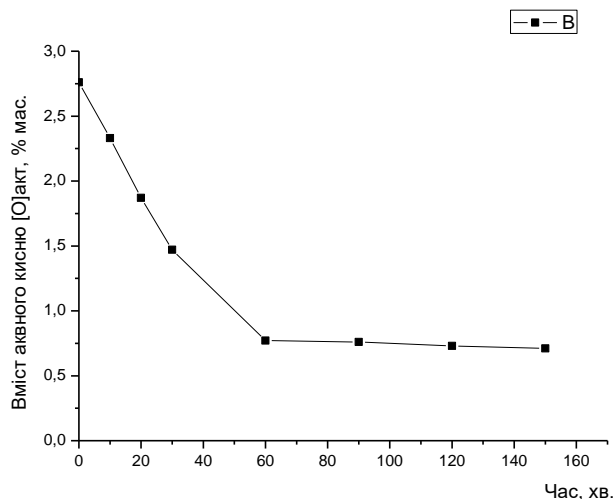


Рис.2. Крива витрати активного кисню при окисненні 1,1'-диоксидициклогексанолу

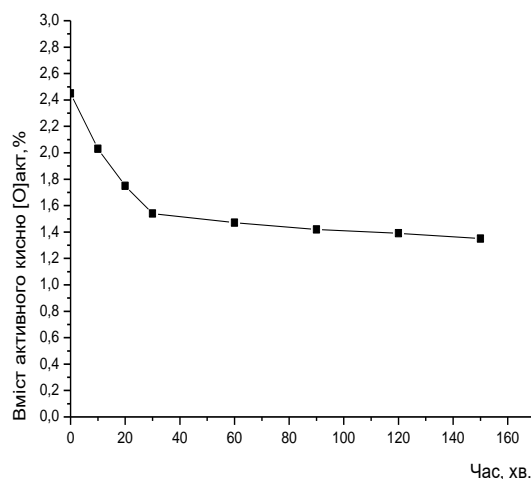


Рис.3. Крива витрати активного кисню при окисненні 1-[(1-гідропероксициклогексил) перокси]циклогексанолу

Було досліджено вплив умов проведення процесу на вихід та склад продуктів взаємодії. Будову отриманих сполук підтверджено даними елементного, функціонального аналізу та ІЧ і ЯМР спектрів.

Оскільки впродовж останніх років інтенсивно продовжуються дослідження в області одержання похідних гідропероксикарбонових кислот, то одержання продуктів окиснення циклічних кетонів та їх похідних є актуальним. Ці сполуки можуть використовуватись для отримання пероксидних ініціаторів для одержання поверхнево-активних речовин.

1. Crudden, Cathleen M.; Chen, Austin C.; Calhoun, Larry A. Demonstration of the Primary Stereoelectronic Effect in the Baeyer-Villiger Oxidation of α -Fluorocyclohexanones. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2000, - 39 (16) - 2851–2855.

2. J. Fischer, W. Hoelderich, // *Appl. Catal.* - 1999, - 18 - 435 – 443.

3. M. Lenarda, M. Da Ros, M. Casagrande, L. Storaro, R. Ganzerla, *Inorg.* // *Chim. Acta* – 2003. – 349 - 195 – 202.

4. L. Balbinot, U. Schuchardt, C. Vera, J. Sepffllveda. // *Catal. Commun.* – 2008 – 9 - 1878 – 1881.

5. Z. Lei, Q. Zhang, J. Luo, X. He. // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – 46 - 3505 – 3508.

6. C. Jimenez-Sanchidrian, J. M. Hidalgo, R. Llamas, J. R. Ruiz. // *Appl. Catal. A* – 2006. – 312 - 86–94.

7. R. Llamas, C. Jimenez-Sanchidrian, J. R. Ruiz. // *Applied Catalysis B: Enviromental* – 2007. - 72, 8-25.

8. Llamas R. Environmentally friendly Bayer-Villiger oxidation with H₂O₂ / nitrile over Mg(OH)₂ and MgO // *Applied Catalysis.* – 2007. – Vol. 72. – P. 18-25.

9. Z. Lei, L. Wei, R. Wang Bayer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by silica supported aluminum chloride // *Catalysis Communications.* – 2008. – Vol. 9 – P. 2467-2469.

10. A. Corma, T.L. Nemeth, M. Renz, S. Valencia. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Bayer-Villiger oxidations // *Nature.* – 2001. – Vol. 412. – P. 423.

11. C.Li, J. Wang, Z. Yang, Z. Lei. Bayer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by cellulose-supported dendritic Sn complexes. // *Catalysis Communications.* – 2007. – Vol. 8. – P. 1202-1208.

ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ЗАМІЩЕНИХ ОЗОНОМ В АЦЕТАТНІЙ КИСЛОТІ

Кулешова Т.С., Галстян А. Г., Скороход К.С.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім.
Володимира Даля (м. Рубіжне), aggaalst@gmail.com

Перспективним методом здобування кисневмісних похідних толуену є окиснення відповідних субстратів озonom у рідкій фазі. Дослідження реакції озону з етилбенzenом і його оксигенвмісними похідними практично відсутні. У зв'язку з цим, в роботі представлено вивчення кінетичних закономірностей реакцій озонування етилбензену і його заміщених, які спрямовані на розширення уявлень щодо кінетики та механізму реакції озону з аренами.

При температурі 15 °С і атмосферному тиску окиснення етилбензену озonom у розчині ацетатної кислоти розвивається швидко, вичерпне окиснення етилбензену за умов досліджень закінчується за 2,5 години (табл.). Склад продуктів реакції свідчить про наявність двох напрямів озонування: за етильною групою та ароматичним кільцем. Вихід продуктів окиснення за бічними ланцюгом складає 34%, серед яких переважає ацетофенон (32%) та метилфенілкарбінол (2%). Витрата етилбензену за другим напрямом досягає 63%, в цьому випадку утворюються продукти руйнування бензенового кільця – озоніди. Введення в ароматичне кільце етилбензену атома бром у підвищує селективність окиснення за етильною групою до 40%, а заміна галогену на електроноакцепторну нітрогрупу – до 50% (табл.), що узгоджується з уявленнями щодо електронного впливу замісників на електрофільну атаку озону за ароматичним кільцем і бічним ланцюгом.

Таблиця – Окиснення заміщених етилбензену озonom в ацетатній кислоті при температурі 15 °С. ($[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Сполука	Час окиснення, год	Вихід озонідів, %	Вихід продуктів за бічним ланцюгом, %	
			метилфенілкарбінол	ацетофенон
Етилбензен	2,5	63	2	32
4-Брометилбензен	3,5	58	3	37
4-Нітроетилбензен	4,5	49	3	47

Озоніди заміщених етилбензену, які є за своєю структурою аліфатичними пероксидами, представляють рідину світло-жовтого кольору з характерною розчинністю в ацетатній кислоті та тетраклоретані. Вони з високою швидкістю реагують з калій йодидом, при цьому за 1 год. утворюється кількість молекулярного йоду, котра відповідає одній гідропероксидній групі. Після 24 год. витримки аналізованого розчину результати аналізу не змінюються. Ці дані не суперечать літературним, за якими з калій йодидом швидко реагують саме гідропероксидні угруповання (зазвичай протягом години), а відновлення діалкілпероксидних угруповань закінчується за 20 – 24 год.

Метилфенілкарбінол окиснюється озonom переважно за бічним ланцюгом (95%) з утворенням ацетофенону, також ідентифікуються пероксиди – продукти руйнування бензенового кільця.

При озонуванні ацетофенону 75% вихідної речовини окиснюється за бензовим кільцем; серед продуктів озонування за бічним ланцюгом ідентифіковано в дуже малих концентраціях ($\approx 10^{-4}$ моль·л⁻¹) бензойна кислота.

Показано, що при температурах 15 °С реакція озону з етилбенzenом, метилфенілкарбінолом та ацетофеноном є радикальною, неланцюговою, і описується кінетичним рівнянням другого порядку. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону з етилбенzenом та ацетофеноном, яке пов'язане з його участю в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів.

Мартиненко Ю.В.

Незважаючи на значний синтетичний потенціал (3*H*-хіназолін-4-іліден)гідразидів карбонових кислот у контексті функціоналізації та отримання на їх основі нових конденсованих гетероциклів, методи їх синтезу залишаються недостатньо вивченими. Крім того, дані щодо їх біологічної активності та зв'язку «будова-дія» є ваговою підставою для розробки нових методів їх побудови з використанням різноманітних реагентів. Цікавими об'єктами у цьому плані виявились (3*H*-хіназолін-4-іліден)гідразиди *N*-захищених амінокислот, які є ефективними синтонами у побудові 2-[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]хіназолінових систем, а введення ацильованих амінокислот до молекули 4-гідразинохіназоліну дозволяє цілеспрямовано змінити їх фізико-хімічні та біологічні властивості, що відкриває нові перспективи для їх практичного застосування та наступних хімічних перетворень. Тим паче, що вони легко піддаються модифікації – заміні «лінкерних» алкіл-(алкаріл-, арил-, гетарил-) груп на інші фрагменти, зокрема на аміновмісні.

На другому етапі була проведена реакція циклоконденсації гідразидів *N*-ацетил-(бензоїл-*Вос*-)-захищених амінокислот (**5**) в умовах кислотного каталізу (кип'ятіння в оцтовій кислоті). При цьому встановлено, що результатом реакції є триазоло[с]хіназоліни (**6**). Винятком є циклоконденсація *Вос*-захищених амінокислот, в результаті якої утворюються також ациламінозаміщені триазоло[с]хіназоліни, що пов'язано з переацилюванням аміногрупи. Важливо, що у даному випадку відбувається рециклізаційна ізомеризація за Дімотом, а саме перегрупування [4,3-с]-ізомерів у відповідні 2-заміщені [1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназоліни (**6**).

$\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{N-захист}} \text{N-захист}-\text{X}-\text{COOH} \xrightarrow[\text{захист, } 80^\circ\text{C, } 30 \text{ хв.}]{\text{CDI}} \left[\text{N-захист}-\text{X}-\text{CO-N} \right] \xrightarrow[\text{або } 80^\circ\text{C } 1-2 \text{ год.}]{\text{діоксан, кімн. т. } 24 \text{ год.}} \text{2-амінобензimidazole} \xrightarrow[\text{3-6 год.}]{\text{AcOH}} \text{2-амінобензimidazole} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{O, H}^+} \text{2-амінобензimidazole}$

$\text{X} = -\text{CH}_2-, -(\text{CH}_2)_2-, -(\text{CH}_2)_3-, -\text{CH}(\text{Me})-, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{Me})_2-, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me})_2-, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})-, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})-, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{-імідазоліл})-, -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-, -\text{C}_6\text{H}_4-$

361

нуклеофільна деградація піримідинового циклу. При цьому утворюються оригінальні 2-[(3-аміноалкіл-(алкаріл-, алкетарил-, арил-))-1*H*-1,2,4-триазол]аніліни (**7**).

Для синтезованих сполук проведено дослідження на антирадикальну, актопротекторну, протизапальну активності. Отримані сполуки проявляють високу антирадикальну активність в концентрації 10^{-3} М, яка конкурує за активністю з препаратом порівняння – Аскорбіною кислотою. Найбільш виражена дія характерна для (3*H*-хіназолін-4-іліден)гідразидів бензоїламінокислот та *Вос*-захищених похідних, які інгібують утворення вільних радикалів на 54-92%. Встановлено, що актопротекторна активність характерна для триазолохіназолінів, які в якості «лінкерів» містять аміноетильну та амінопропільну групи з ацетильним та бензоїльним захистом аміногрупи. Дані сполуки перевищують активність Мілдронату на 12-39%. Протизапальна активність найбільш характерна для гідразидів, які містять амінометильну та амінобензильну «лінкерну» групу, захищену *Вос*. Досліджувані сполуки за силою протизапальної дії перевищують активність Диклофенаку на 15-30%. Результати досліджень були використані для встановлення деяких закономірностей «структура - активність», які використовуються для подальшої розробки ефективного напрямку оптимізації даної гетероциклічної системи.

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 2'-КАРБОКСАМІДОДЕЗОКСИБЕНЗОЇНИ В РЕАКЦІЇ З ГІДРАЗИНОМ

Москвіна В.С.^{1,2}, Шабликін О.В.^{1,2}, Кукушкіна К.В.¹, Лотоцька М.О.¹,
Іценко В.В.¹, Хилія В.П.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, shablykina@ukr.net

Система дезоксибензоїну, що здавна відома як зручний об'єкт для побудови різноманітних арилзаміщених структур [1], досі зберігає свою цінність для органічного синтезу [2]. Різноманіття хімічних перетворень дезоксибензоїну забезпечується поєднанням електрофільної кетогрупи та нуклеофільного центру – активної метиленової ланки. Вочевидь, наявність додаткової активної функції в структурі дезоксибензоїну може значно розширити коло практично значимих перетворень за участю даних сполук.

Раніше нами було отримано ряд амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів **1** [3]. Дані сполуки легко можуть бути синтезовані на основі 3-арилізокумаринів **2** при нагріванні з вторинними амінами (схема 1); найбільш зручним виявилось кип'ятіння в морфоліні. Такі похідні зацікавили нас передусім можливістю проведення реакцій за активною метиленовою ланкою, кислотність якої порівняно із простими дезоксибензоїнами збільшена завдяки 2'-амідній функції. Дійсно, амідні **1** легко реагують із диметилацеталем диметилформаміду (DMFDMA), а будова продуктів залежить від характеру замісника в положенні 2 дезоксибензоїну. В загальному випадку амідні **1** перетворюються на енамінові похідні типу **3** [4]; але при наявності 2-гідроксигрупи в арильному заміснику продуктом реакції виявились амідні 2'-карбоксиізофлавонові - сполуки **4** [5] (схема 1).

Наявність двох карбонільних функцій в 2'-карбоксамідодезоксибензоїнах обумовлює різноманітні синтетичні перетворення. Дана частина досліджень присвячена дослідженню реакцій з *N*-нуклеофілами.

Метою представленої роботи було дослідження амідів 2'-карбоксидезоксибензоїнів як карбонільних похідних в реакціях з сильним бінуклеофілом – гідрaziном. Завдяки попереднім дослідженням [6] було встановлено, що при нагріванні 2'-карбоксамідодезоксибензоїнів **1** у спиртовому розчині з 1.05 та більше еквівалентами гідразингідрату в першу чергу очікувано утворюється гідразон **5** (схема 2). Але похідні **5** при подальшому нагріванні легко циклізуються в 4-арил-2,5-дигідро-1*H*-бензо[*d*][1,2]діазепін-1-они **6**, які простіше отримати безпосередньо з відповідних ізокумаринів **2**. Тому в чистому стані нами було вилучено лише кілька гідразонів **5** (схема 2).

Схема 1

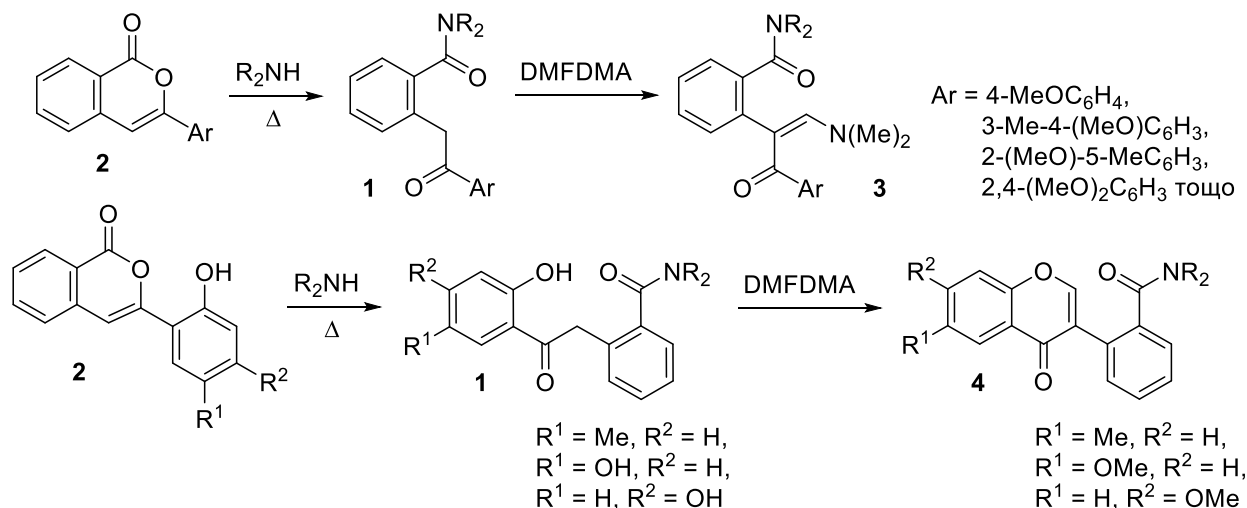
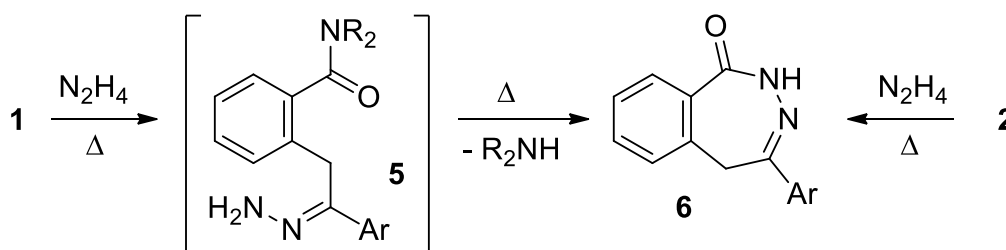


Схема 2

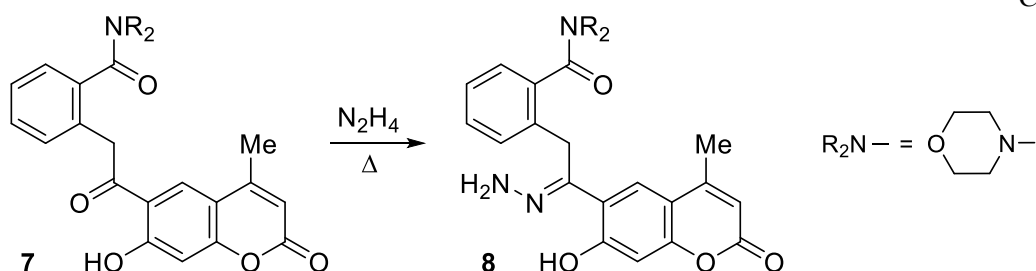


Таким чином, 2'-карбоксамідодезоксибензоїни з гідроксильними, алкоксильними та алкільними групами в головному ароматичному кільці при взаємодії з гідразиним поведуть себе швидше як біелектрофіли: близька реакційна здатність кето- та амідного фрагменту перешкоджає селективним перетворенням. Тому нами було вирішено модифікувати структуру **1** шляхом введення конкуруючої електрофільної групи.

В першому типі похідних (сполука **7**, *схема 3*) альтернативний електрофільний центр представлено малоактивним у реакціях з *N*-нуклеофілами лактонним фрагментом, частиною кумаринового циклу. Іншими об'єктами дослідження були вже згадані енамінони **3** та ізофлавоїни **4**: прихована формільна функція в даних сполуках є, вочевидь, більш сприйнятливою до атаки нуклеофіла, ніж кето- і амідна групи початкового дезоксибензоїну **1**.

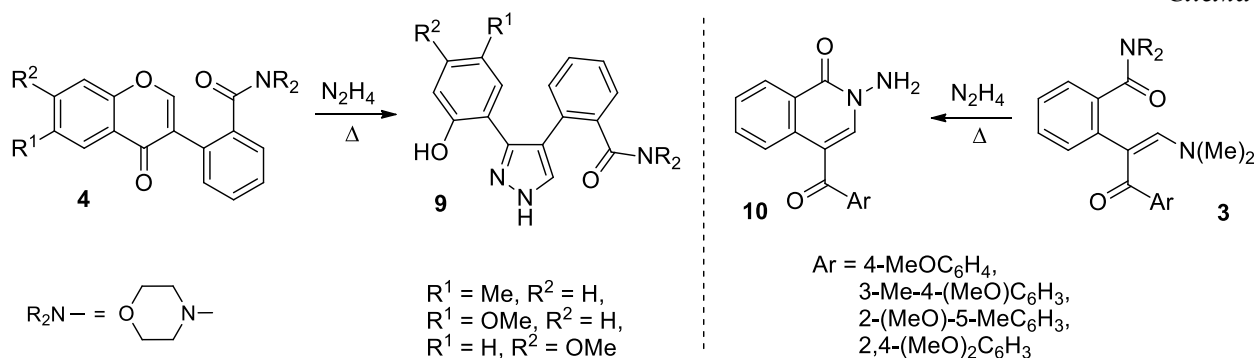
Фрагмент кумарину сполуки **7** при обробці гідразиним очікувано не зазнає змін: реакція відбувалась виключно по кетогрупі (*схема 3*). Несподіванкою стала стабільність амідного фрагменту, навіть при нагріванні з досить великим (5 екв) надлишком гідразин-гідрату. Цей факт може бути пов'язаний як із просторовими перешкодами об'ємних замісників, так і з меншою розчинністю похідних кумарину.

Схема 3



Як і очікувалось, спільним для енамініонів **3** та ізофлавонів **4** була висока сприйнятливість до дії гідрозину саме прихованої формільної групи, а також те, що ці похідні поводити себе як біелектрофіли навіть у м'яких умовах. Але похідні **3** та **4** виявили також і суттєві відмінності хімічної поведінки, що призвело до перетворення їх під дією гідрозину на принципово різні продукти. Ізофлавонові **4** продемонстрували класичну для даного класу сполук рециклізацію в похідні піразолу **9** (схема 4), тобто, реагували із гідрозином як 1,3-бінуклеофіли за участю кето- і прихованої формільної групи.

Схема 4



На противагу цьому, кетогрупа енамініонів **3** в реакції з гідрозином не була задіяна, процес відбувався за участю амідної групи, супроводжувався втратою фрагменту вторинного аміну і завершився формуванням гетероциклічної системи *N*-аміноізохінолону **10** із ароматичним замісником в положенні 4. На нашу думку, рушійною силою даного перетворення є те, що ізохінолоновий цикл є найбільш термодинамічно стабільним продуктом рециклізацій та перегрупувань різноманітних похідних ізокумаринів, у т.ч. й дезоксибензоїнів [7].

Таким чином, будова продукту реакції 2'-карбоксамідодезоксibenзоїнів з гідрозином дійсно залежить від наявності в базовій молекулі інших електрофільних угруповань, що надає широкі можливості для синтезу різноманітних нітрогеновмісних похідних – функціоналізованих гідрозонів, піразолів та *N*-аміноізохінолонів.

1. Hope, P.P.; Le Fèvre, R.J.W. The condensation of salicylaldehyde with deoxybenzoin // J. Chem. Soc. – 1938. – P. 1582–1584.

2. Li H.Q., Luo Y., Song R., Li Z.L., Yan T., Zhu H.L. Design, synthesis, and immunosuppressive activity of new deoxybenzoin derivatives // ChemMedChem. – 2010. – 5, Iss. 7. – P. 1117–1122.

3. Shabykina O.V., Moskvina V.S., Ishchenko V.V., Valter E.B., Khilya V.P. Direct Access to Functionalized 2'-Carboxamidodeoxybenzoines by Ring Opening of 3-Aryl-1H-isochromen-1-ones Under the Action of Secondary Amines // Chem. Heterocycl. Comp. – 2016. – 52, Iss. 4. – P. 275–278.

4. Moskvina V.S., Shabykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Efficient synthesis of 1-oxo-3-aryl-1H-isochromene-4-carbaldehydes from enaminoketones of 2'-carboxamidodeoxybenzoin // Tetrahedron Letters. – 2017. – 58, Iss. 3. – P. 245–247.

5. Москвіна В.С., Шаблікіна О.В., Іщенко В.В., Хіля В.П. Ефективний препаративний метод синтезу ізофлавонів з амідною функцією // Доп. Нац. акад. наук Укр. – 2015. – № 9. – С. 79–83.

6. Вальтер Є.Б., Шаблікіна О.В., Іщенко В.В. Синтез амідів 2-(2-арил-2-оксоетил)-бензойних кислот та їх взаємодія з нуклеофілами // XIV Міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Тези доповідей. – Київ: 15-17 травня, 2013. – С. 75.

7. Шаблікіна О., Москвіна В., Савченко В., Хіля В. Використання 3-арилізокумаринів у синтезі 3-арилізохінолонів // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2017. – 53, № 2. – С. 18–31.

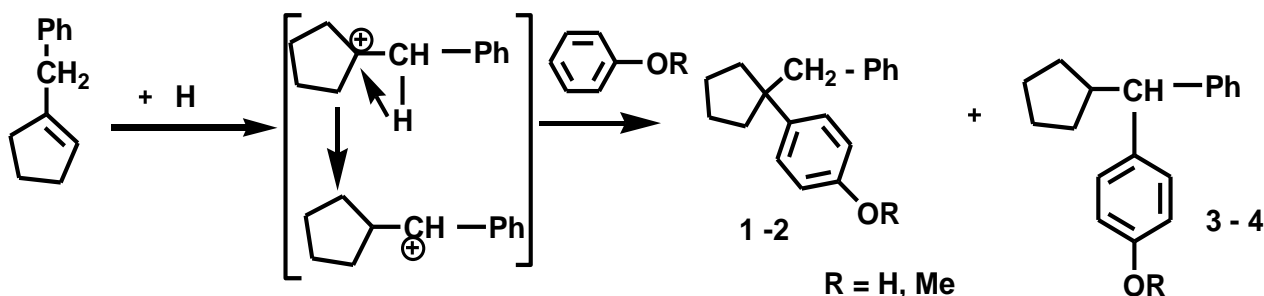
СИНТЕЗ ФЕНИЛАРИЛЦИКЛОПЕНТИЛМЕТАНОВ

Писаненко Д.А., Григоренко А.А., Недощак О.Б.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт» имени Игоря Сикорского,
dpisanenko@ukr.net

В литературе [1] известны примеры перегруппировок третичных небензильных арилкатионов, генерируемых в системе $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ во вторичные бензильные катионы, более стабильные за счет делокализации заряда. Применяя соответствующие бензилалкены как источники таких катионов в кислой среде и ароматические субстраты можно использовать такие перегруппировки для осуществления одностадийных синтезов, например, несимметричных диарилалкилметанов – полупродуктов для получения стабилизаторов цветных фотокомпозиций и эпоксидных смол.

В настоящем сообщении приведены данные о такой перегруппировке в результате реакции 1-бензилциклопентена с фенолом и анизолом в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ в растворителе CCl_4 . Реакцию проводили в течение 6ч при 60°C , изменяя соотношение реагентов, катализатора и растворителя в пределах 4-5:1:0,3:1-5. Исследования показали, что максимальный выход продуктов реакции (80%) достигается в реакции с анизолом при соотношении равном 4:1:0,3:1, а в реакции с фенолом при соотношении 5:1:0,3:5. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ и установили присутствие в реакционной смеси двух продуктов: в реакции с фенолом 1и 3, с анизолом 2 и 4 соответственно, схема образование которых приведена ниже:



Фракционированием реакционных смесей в вакууме указанные продукты были выделены и идентифицированы методом ЯМР¹H. Присутствие соединений 3-4 в количестве до 90% в реакционной смеси можно объяснить S_{E} -реакцией фенола и анизола со вторичным фенилциклопентилметил-катионом, образующимся из третичного бензилциклопентил-катиона, вероятно, в результате 1,2-гидридного сдвига и являющемся преобладающим интермедиатом, стабилизированным за счет резонанса.

1. Gillespie R.J. Acc.Chem.Res., 1968. – Vol.1, p.202.

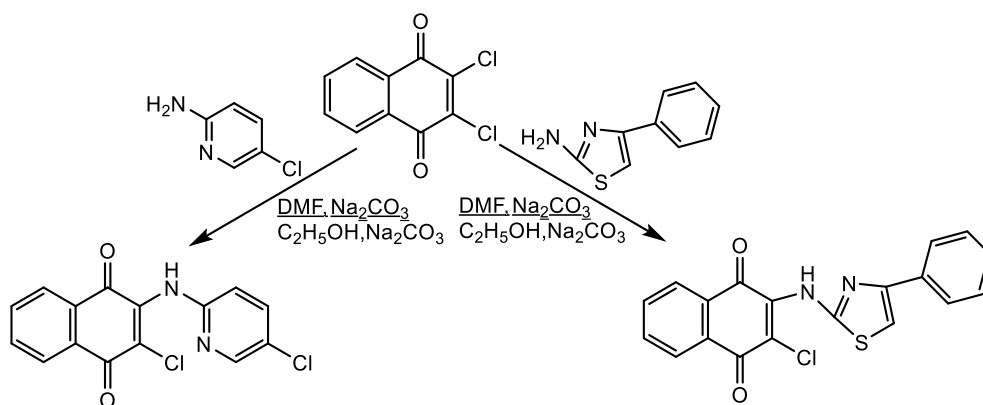
СИНТЕЗ N- ТА S- ПОХІДНИХ НАФТОХІНОНУ

*Поліш Н.В.¹, Марінцова Н.Г.¹, Болібрux Л.Д.¹, Журахівська Л.Р.¹,
Новіков В.П.¹, Богза С.Л.²*

¹Національний університет «Львівська політехніка», polishn@ukr.net

²Інститут органічної хімії НАН України

Відомо, що 1,4-нафтохінон та його похідні є потенційними біологічно активними сполуками широкого спектру дії [1,2]. Висока реакційна здатність цих речовин дає змогу отримати на їх основі нові високоефективні сполуки з прогнозованою фармакологічною активністю. З врахуванням цього факту, нами одержано нові N- та S-похідні 1,4-нафтохінону: 2-хлоро-3-((5-хлоропіридин-2-іл)аміно)нафтален-1,4-діон (4) та 2-хлоро-3-((4-фенілтіазол-2-іл)аміно)нафтален-1,4-діон (5) шляхом взаємодії дихлоронафтохінону (1) з 5-хлоропіридин-2-аміном (2) та 4-фенілтіазол-2-аміном (3), відповідно. Синтез проводили у різних розчинниках: диметилформаміді та етиловому спирті з додаванням еквімолярної кількості Na₂CO₃. Кращі виходи простежували під час проведення реакції у середовищі ДМФА.



Будова синтезованих нами похідних (4,5) підтверджена методами спектрального та фізико-хімічного аналізу. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю речовин здійснювали за допомогою ТШХ. Склад синтезованих сполук підтверджений елементним аналізом.

Проведене комп'ютерне прогнозування прояву ймовірної біологічної активності N- S-похідних 1,4-нафтохінону з використанням веб-ресурсу PASS [3]. Дослідженнями *in silico* за допомогою програми PASS встановлено потенційну біологічну активність синтезованих сполук, а саме прогнозовано високий рівень прояву антинеопластичної дії.

1. Al-Adiwish W. M., Tahir M. I. M., Siti-Noor-Adnalizawati A., Hashim S. F. et al. Synthesis, antibacterial activity and cytotoxicity of new fused pyrazolo[1,5- a]pyrimidine and pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine derivatives from new 5- aminopyrazoles // Eur. J. Med. Chem. 2013. Vol. 64. P. 464–476.

2. Ibis C, Tuyun AF, Bahar H, Ayla SS, Stasevych MV, Musyanovych RY, Komarovska-Porokhnyavets O, Novikov V. Nucleophilic substitution reactions of 1,4-naphthoquinone and biologic properties of novel S-, S,S-, N-, and N,S-substituted 1,4-naphthoquinone derivatives. Med Chem Res. 2014 Apr; 23 (4): 2140-2149.

3. Компьютерная программа PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [Электронный ресурс]: веб-сервис, позволяющий зарегистрированным пользователям получать прогноз спектра биологической активности на основе структурной формулы химического соединения. – Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/>.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З ФРАГМЕНТАМИ ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Попик І.І.¹, Будзінська В.Л.²

¹Національний університет «Києво-Могилянська Академія», irynapopuk97@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

В останні роки спостерігається зростання виробництва полімерних матеріалів. Поряд з позитивними якостями які притаманні цим полімерам створені матеріали мають суттєвий недолік: після виконання своєї функції вони не знищуються, а продовжують існувати у вигляді відходів. Тому в наш час спостерігається стрімке зростання полімерної хімії в області створення нових полімерних композитів, які містять природні полімери. Все більше уваги привертають до себе полімерні системи на основі природних полімерів, які є екологічно безпечними та біодеградабельними. Створені таким чином композити здатні розпадатися під дією природних чинників (мікроорганізмів, вологи, температури та ін.), що дозволяє вирішити проблему забруднення навколишнього середовища полімерними пакувальними матеріалами. Отже, метою нашої роботи є синтез поліуретанових композитів, що містять природні полімери та дослідження їх експлуатаційних властивостей. Зі всього різноманіття природних полімерів ми вибрали желатин, тому що він широко поширений в природі та екологічно безпечний білковий продукт тваринного походження.

На першому етапі роботи нами створено полімерні композити на основі поліуретансечовинної матриці (ПУС) та желатину. Желатин до полімерної матриці вводили у вигляді водного розчину/гелю з концентрацією (10, 20 і 30) мас.%. Полімерною матрицею було обрано макродіізоціант (МДІ) на основі олігооксипропіленгліколю ММ 1052 і толуїлендіізоціанату (суміш ізомерів 2,4 – 65% і 2,6 – 35%). МДІ мав (6±0,5)% NCO-груп. Співвідношення МДІ:желатиновий гель варіювали від 9:1 мас.ч. до 5:5 мас.ч. Компоненти змішували на магнітній мішалці за кімнатної температури та при швидкості 50 об./хв., час змішування до досягнення системою гомогенного стану був різним, і залежав від співвідношення компонентів і концентрації желатину в гелі. Плівки з вказаних композицій отримували шляхом нанесення композицій на тефлонову форму. Для всіх синтезованих композицій характерним є спінювання протягом полімеризації, що пов'язано з утворенням великої кількості діоксиду вуглецю внаслідок реакції NCO-груп ізоціанатного олігомеру із водою. Експериментально встановлено, що найбільш однорідні привабливі поліуретансечовинні композити (ПУСК) можливо отримати при введенні природного полімеру у кількості 10% ваг. та 20% ваг.

Важливою перевагою створених композитів є високі фізико-механічні властивості, які визначали відповідно ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 30 діб за кімнатної температури.

Значення міцності (σ) та відносного подовження (L) при розтязі створених композитів наведені в таблиці.

Таблиця – Склад та фізико-механічні показники ПУСК, що містять желатин

№	Вміст МДІ, % ваг.	Вміст желатину, % ваг.	σ_{30} , МПа	L_{30} , %
1	100	0	4,9	425
2	90	10	6,4	449
3	80	20	6,2	357

Як видно з даних фізико-механічних досліджень композити з найкращими експлуатаційними параметрами можливо отримати при введенні 10 % ваг. желатини. Слід відмітити, що при введенні природного полімеру в органічну матрицю спостерігаємо збільшення міцності порівняно з вихідною поліуретановою матрицею при розтязі в той час

як подовження зменшується порівняно з МДІ. Такі зміни пов'язані із наявністю в складі ПУС хімічно не зв'язаного природного полімеру, що впливає на формування структури композиту та викликає дефект кінцевого матеріалу. Припущення щодо формування композитів, в яких природний полімер хімічно не зв'язується з синтетичною матрицею підтверджені даними ІЧ-спектральних досліджень. Аналіз ІЧ-спектрів показав, що спектр композиції ПУС/желатина за своїм контуром є подібним до спектру індивідуальної ПУС, положення та інтенсивність всіх основних смуг поглинання ПУС є ідентичними для індивідуального полімеру і композиції з желатиною, що вказує на відсутність хімічної взаємодії між компонентами. Тому зазначаємо, що введення желатинового гелю в систему не впливає на формування поліуретансечовинної композиції, природний полімер хімічно не зв'язується в системі, а радше відіграє роль наповнювача.

Наступним етапом роботи було визначення здатності ОНК до біодеструкції під впливом ґрунтових мікроорганізмів. Для визначення здатності композицій ПУС/желатина до деградації під впливом природних факторів зразки синтезованих композицій і контрольний зразок індивідуальної ПУС були розміщені у відкритий ґрунт у південній частині м. Київ, тип ґрунту – сірий опідзолений зі слабкою лужною реакцією. рН ґрунту визначали за допомогою рН-метра рН-150М, для аналізу готували суспензію ґрунту у воді (1:5), фільтрували на паперових фільтрах і визначали рН. рН водної витяжки ґрунту складає 6,9, що вище відповідного показника для контрольної проби дистильованої води ($pH_0 = 6,2$). Глибина розміщення зразків – близько 5 см. Тривалість експозиції зразків у ґрунті 7 тижнів, коливання температури повітря протягом експозиції зразків становили від 25°C до 2°C.

Після вилучення композицій з експериментального середовища встановлено, що у поверхневій біоплівці, яка сформувалась на зразках композитів під час їх перебування у ґрунті, були присутні грампозитивні і грамнегативні бактерії, міцеліальні гриби та дріжджі. При дослідженні змін фізико-механічних показників самих полімерних композитів виявлено, що порівняно із початковими характеристиками композитів, у зразках після впливу ґрунтових мікроорганізмів зменшилось відносно подовження при розтягуванні на 20-25 % і міцність при розриві – на 15 %. Отримані дані свідчать про те, що досліджені зразки полімерних матеріалів піддавалися деградації мікроорганізмами ґрунтової екосистеми.

Досліджено здатності до біодеструкції створених композитів методом культивування мікроорганізмів на поверхні плівок. Показано, що на плівках ПУС присутній широкий спектр бактерій, а також присутні міцелі альні гриби і дріжджі зокрема таких як асоціації грамнегативних бактерій роду *Pseudomonas* (штаму *Pseudomonas putida* ВКМ В1301), грампозитивних бактерій роду *Bacillus* (штаму *Bacillus subtilis* 1742 Д) та роду *Rhodococcus* (штаму *Rhodococcus erythropolis* АС1339 Д). Все це вказує на те, що синтезовані поліуретансечовинні композити, які місять природний полімер, здатні до біодеструкції.

Таким чином, в результаті виконання роботи нами запропоновано шлях синтезу плівкотвірних композитів з фрагментами природного полімеру. Створені матеріали мають комплекс необхідних експлуатаційних параметрів, що в поєднанні з їх здатністю до біодеградації дає можливість отримати екологічно безпечні матеріали поліфункціонального призначення (захисні покриття, пакувальні матеріали), які можуть застосовуватися в різних галузях промисловості та життєдіяльності людини. Використання таких матеріалів дозволить покращити екологічний стан навколишнього середовища людини та розширити сировинну базу отримання полімерів з економією вуглеводневої сировини.

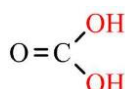
ОРГАНІЧНІ КАРБОНАТИ

Потієнко М.О., Листван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

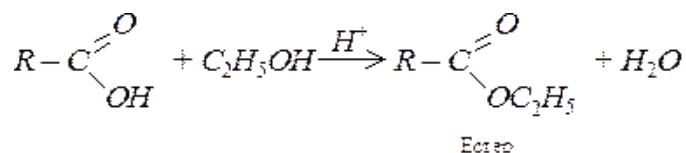
Органічні карбонати – це складні естери карбонатної кислоти. Середні ациклічні карбонати безбарвні рідини з ефірним запахом, не розчинні або важко розчинні у воді, етанолі, діетиламіні, ефірі, ацетоні. Утворюють азеотропні суміші з водою, спиртами, етилен хлоргідрином, гексаном, циклогексаном. Циклічні карбонати – це рідкі або легкоплавкі тверді речовини, розчинні у воді, змішуються з ароматичними вуглеводнями, спиртами, карбоновими кислотами, ацетоном, хлороформом.

В органічній хімії відомо два ряди функціональних похідних карбонатної кислоти: повні (середні), коли заміщується дві гідроксильні групи та неповні (кислі), коли заміщується одна гідроксильна група.

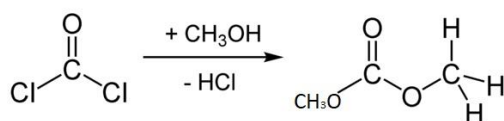


Естери широко використовуються як розчинники і екстрагуючі засоби, добавки до лаків і клеїв на основі синтетичних смол, а пропіонати з приємним інтенсивним запахом використовуються як есенції в парфумерії та харчовій індустрії.

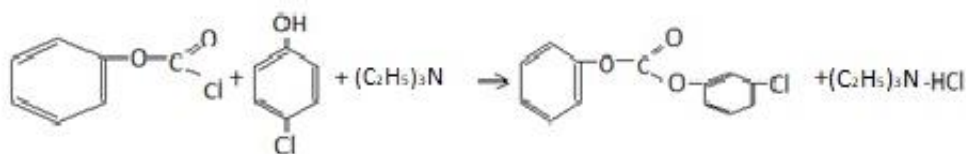
Нашим завданням був синтез деяких нових естерів карбонової кислоти, зазвичай естери одержують реакцією карбонатної кислоти зі спиртами (естерифікація).



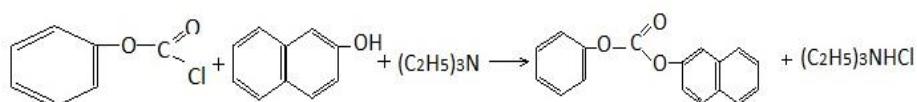
Однак для отримання карбонатної кислоти цей метод не підходить, тому що карбонова кислота не існує у чистому вигляді. Її можна отримати з похідних карбонової кислоти якими є фосген. Фосген — хімічна сполука ряду оксогалогенідів складу COCl_2 . За звичайних умов є безбарвною газоподібною речовиною із запахом прілих фруктів або сіна. При взаємодії фосгену зі спиртами, шляхом заміщення одного атому хлору спиртовою групою, утворюються естери карбонатної кислоти:



У своїй роботі ми використовуємо фенілхлоркарбонат який є одночасно естером і ацилхлоридом карбонатної кислоти.



2-нафтол реагує в цих же умовах з утворенням фенілнафтилкарбонату.



Отже, придатність даної методики доведено на практиці, з її допомогою одержана низка естерів карбонатної кислоти.

РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ ПРИ ФОРМУВАННІ ТУБ ІЗ ПОЛІЕТИЛЕНУ З КОЛЬОРОВИМ ПОЛІМЕРНИМ ПОКРИТТЯМ

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Крейдун П.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
rassan2000@ukr.net

Полімерні труби – це екструзійні безшовні вироби з поліетилену для геле- та пастоподібних матеріалів, які, як правило, використовуються у косметичній промисловості.

В роботі основними об'єктами дослідження вибрані лінійний поліетилен низької густини (високого тиску), поліетилен високої густини (низького тиску) відповідних марок і молекулярних характеристик, модифіковані епоксидні реакційноздатні олігомери фотохімічного структурування, кольорові пігменти та барвники.

Формування полімерного покриття на поверхні труби здійснювалось офсетним методом.

Активация гідрофобної поверхні циліндра поліетиленової труби (створення поверхневих полярних кисневмісних реакційноздатних функціональних груп) проводилась шляхом «коронування» при оптимальних режимах технологічного процесу.

Оцінка поверхневих характеристик поліетиленів (до і після активації), покриття на основі структурованного модифікованого епоксидного реакційноздатного олігомеру виконувалась експериментальним і розрахунково-теоретичним шляхом.

Оцінювались: крайовий кут змочування (тестові системи - дистильована вода, неструктурований і фотохімічно структурований епоксидний олігомер), робота адгезії, робота когезії, енергія змочування, коефіцієнт розтікання за Гаркінсом, поверхнева енергія – загальна, полярні та дисперсійні її складові з використанням тестових рідин з різними значеннями цих параметрів.

Проводилась оцінка ймовірності розшарування композиційної системи (поліетилен – полімерне покриття) упродовж тривалої експозиції у рідких фізично і хімічно агресивних експлуатаційних середовищах з відомими параметрами поверхневого натягу.

Основні елементи технологічного процесу виробництва поліетиленових труб з кольоровим покриттям на основі фотохімічно структурованого епоксидного реакційноздатного олігомеру в основному носять стандартний характер.

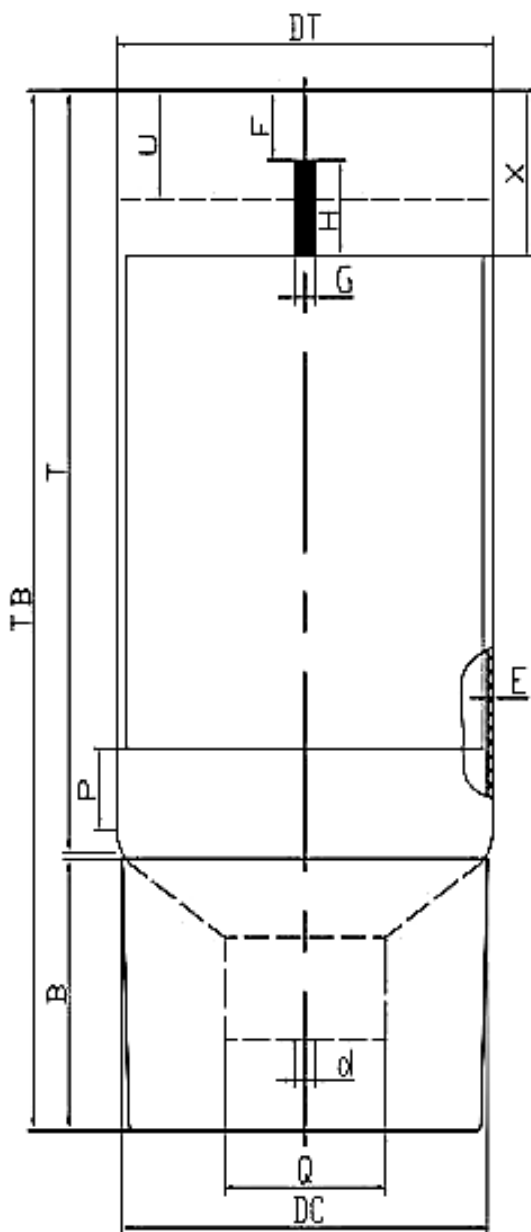
Екструзійна полімерна труба з лінійного поліетилену низької густини заданного діаметру DT (див. рисунок) розрізається на фрагменти відповідної довжини T (частини труб), до яких за спеціальною технологією приварюють горловину («плече») з поліетилену високої густини.

На екструзійних полімерних трубах з поліетилену за спеціально розробленою технологією з використанням відповідних модифікованих реакційноздатних олігомерів іншої хімічної природи (на основі епоксидних сполук) на високоефективному технологічному обладнанні можна формувати покриття з безперервним по всій поверхні полімерної труби кольоровим малюнком.

Завдяки оптимальній пружності композиційного матеріалу, полімерні труби із розробленим полімерним покриттям при деформуванні в процесі експлуатації та транспортування практично не втрачають міцності адгезійного контакту між різнокольоровим полімерним покриттям та субстратом (поліетиленом).

При цьому не з'являються різного типу скрізні, поверхневі та інші структурні дефекти, що можуть призводити до погіршення товарної якості, зниження деформаційно-міцносних властивостей, зменшення часу «життєвого циклу» виробу-поліетиленової труби з полімерним покриттям, або втрати його працездатності в цілому.

Слід зазначити, що полімерні труби з поліетилену без захисного покриття мають низький рівень бар'єрних властивостей (досить легке проникнення через стінку труби товщиною E кисню, парів води, низькомолекулярних і летких інгредієнтів матеріалу у полімерній трубі), що суттєво погіршує деформаційно-міцнісні, експлуатаційні, естетичні та



інші властивості виробів у процесі експлуатації, у деяких випадках (за позамежних умов) руйнування товарного виробу взагалі.

Тому формування композиційного матеріалу (полімерна основа-полімерне покриття іншої хімічної природи) сприяє формуванню виробів (полімерних туб), які мають високоестетичні, експлуатаційні властивості і відповідають нормативному рівню гігієнічності.

Дуже важливим фактором при цьому є комплекс вимог: вибір необхідних матеріалів з оптимальними характеристиками, визначення параметрів технологічного процесу, що забезпечує стабільний процес виробництва товарної продукції вищого гатунку.

В роботі розглядається декілька варіантів формування композиційних полімерних матеріалів з різними системами бар'єрних перепон.

Основним варіантом, що піддавався комплексному дослідженню поверхневих, адгезійних, деформаційно-міцностних та інших параметрів, була схема формування полімерного покриття на циліндричній поверхні туб із поліетилену.

У стадії попередньої розробки розглядалися багат шарові, з ефективним бар'єрним, прошарком системи виробництва полімерних туб.

Один із варіантів конструкції туб з композиційних полімерних матеріалів наведений на рисунку з відповідними параметрами: T - довжина полімерної туби; B - висота бушону; TB - загальна довжина туби з бушоном; DT - діаметр полімерної туби; DC - діаметр бушону; E - товщина

стілки; $H/G/F$ - координати розташування фотомітки та її координати; U - відстань від краю туби до початку полімерного покриття; d - діаметр отвору; Q - тип кріплення бушону (тип різьблення тощо); P - відстань від горловини («плеча») полімерної туби до початку нанесення покриття; X - відстань від краю початку нанесення кольорового покриття до краю полімерної туби.

В роботі наведені експериментальні і розрахунково-теоретичні дані про поверхневі явища на межі розподілу фаз «поверхня поліетиленового циліндру туби – полімерне кольорове покриття».

В результаті проведеного комплексу досліджень поверхневих і адгезійних та інших властивостей розроблені композиційні системи з високим рівнем експлуатаційних параметрів, низькою газопроникністю (переважно, кисню).

Запропонована конструкція полімерної туби і розроблена композиційна полімерна систем дозволяють виробляти товарну продукцію високої якості на високопродуктивному обладнанні.

ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ТА ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Черваков О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

o.sverdlikovska@gmail.com

Основним завданням хімії високомолекулярних сполук та хімічної технології є розробка нових полімерних матеріалів із заданими властивостями. Для вирішення цих завдань необхідне створення нових методів синтезу мономерів і полімерів на їх основі, які задовольняють вимоги сучасності.

Одним із важливих напрямів сьогодення хімії полімерів є розробка нових полімерних іонних рідин з високою іонною провідністю, працездатних у широкому діапазоні температур, а також вирішення проблеми зменшення собівартості цих сполук за рахунок використання традиційної сировини. Незважаючи на досягнуті успіхи в цій області, створення нових полімерних аналогів іонних рідин пов'язане з принциповими труднощами, хоча результати досліджень останніх років у сфері протонних та апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин дозволяють прогнозувати відносний рівень їх властивостей. Першочерговим залишається питання збереження рідкого стану іонних рідин у широкому діапазоні температур. У зв'язку з цим розробка наукових основ підходу до створення нових полімерних іонних рідин з іонно-рідинними функціональними групами в основному ланцюзі полімеру, спрямованих на вирішення нагальних завдань суспільства з прогнозуванням властивостей є актуальним. Необхідно зазначити перспективність використання полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літєвих джерел струму, паливних елементів, суперконденсаторів тощо), екстрагентів, розчинників і каталітичних середовищ в органічному синтезі та синтезі полімерів, а також для мембран паливних елементів на основі поліелектролітичних комплексів тощо.

Перспективним напрямком є створення нових іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей. Полімерні четвертинні амонієві солі традиційно займають провідне місце внаслідок можливості варіювання молекулярної структури у широкому діапазоні за рахунок використання нових мономерів. Варіювання природи мономерів дозволяє одержувати нові полімери, які характеризуються різними густиною заряду у ланцюзі макромолекули, гнучкістю полімерного ланцюга та гідрофобністю. Унікальні властивості полімерних четвертинних амонієвих солей дозволяють використовувати їх у різних галузях в якості ефективних поверхнево-активних речовин, розчинників і каталізаторів при проведенні хімічних реакцій, а також іонних рідин. Серед різноманіття полімерних четвертинних амонієвих солей найбільшу увагу привертають високомолекулярні та мономерні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну (рідини), що є ефективними модифікуючими добавками у полімерних композиціях, коагулянтами, інгібіторами процесу корозії металів, активаторами процесу проявлення фотоматеріалів тощо.

Виходячи з вищезазначеного, актуальною є розробка теоретичних основ синтезу і впливу структури об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів на фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей, які повинні мати високу іонну провідність і бути працездатними у діапазоні температур від -135°C до $+200^{\circ}\text{C}$.

З метою прогнозування впливу природи радикалів біля атому Нітрогену макромолекули ППР являло інтерес отримання іонних мономерів з різними органічними катіонними і неорганічними аніонними частинами.

Вихідні третинні аміни отримували взаємодією морфоліну з моногалогенідами (ГП-1, ГП-2, ГП-3, ГП-4), а третинні діаміни – з 1,3-дихлорпропаном-2. Реакцію проводили при температурі $50-60^{\circ}\text{C}$ протягом 6-8 годин.

Синтез мономерних (рис. 1, а) і димерних (рис. 1, б) іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору або броду здійснювали взаємодією третинних амінів і діамінів на основі морфоліну з відповідними галогенопохідними. Реакцію Меншуткіна проводили за температури 50-60°C протягом 10-12 годин. Встановлено, що як мономерні, так і димерні іонні рідини іоненового типу утворюються з високими виходами ~90-97%.

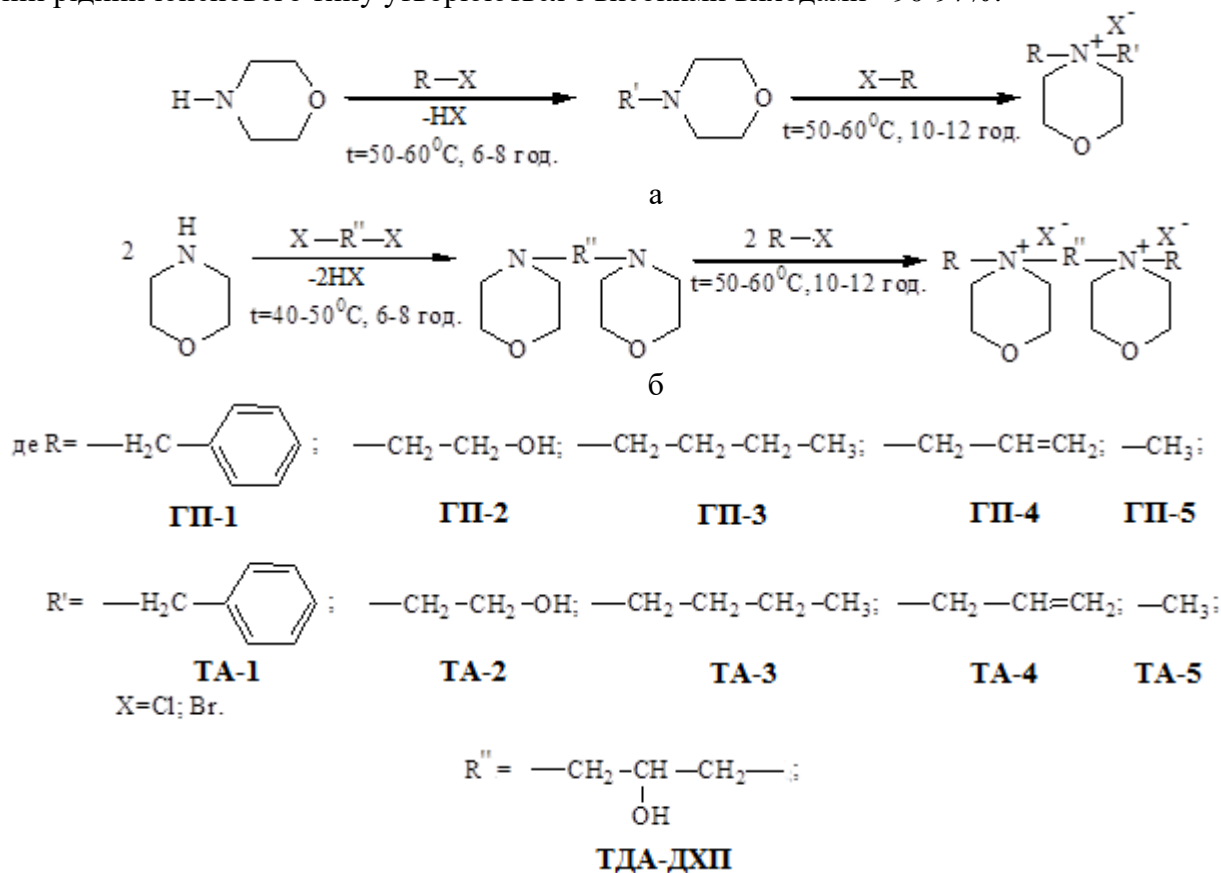


Рисунок 1 Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору та броду

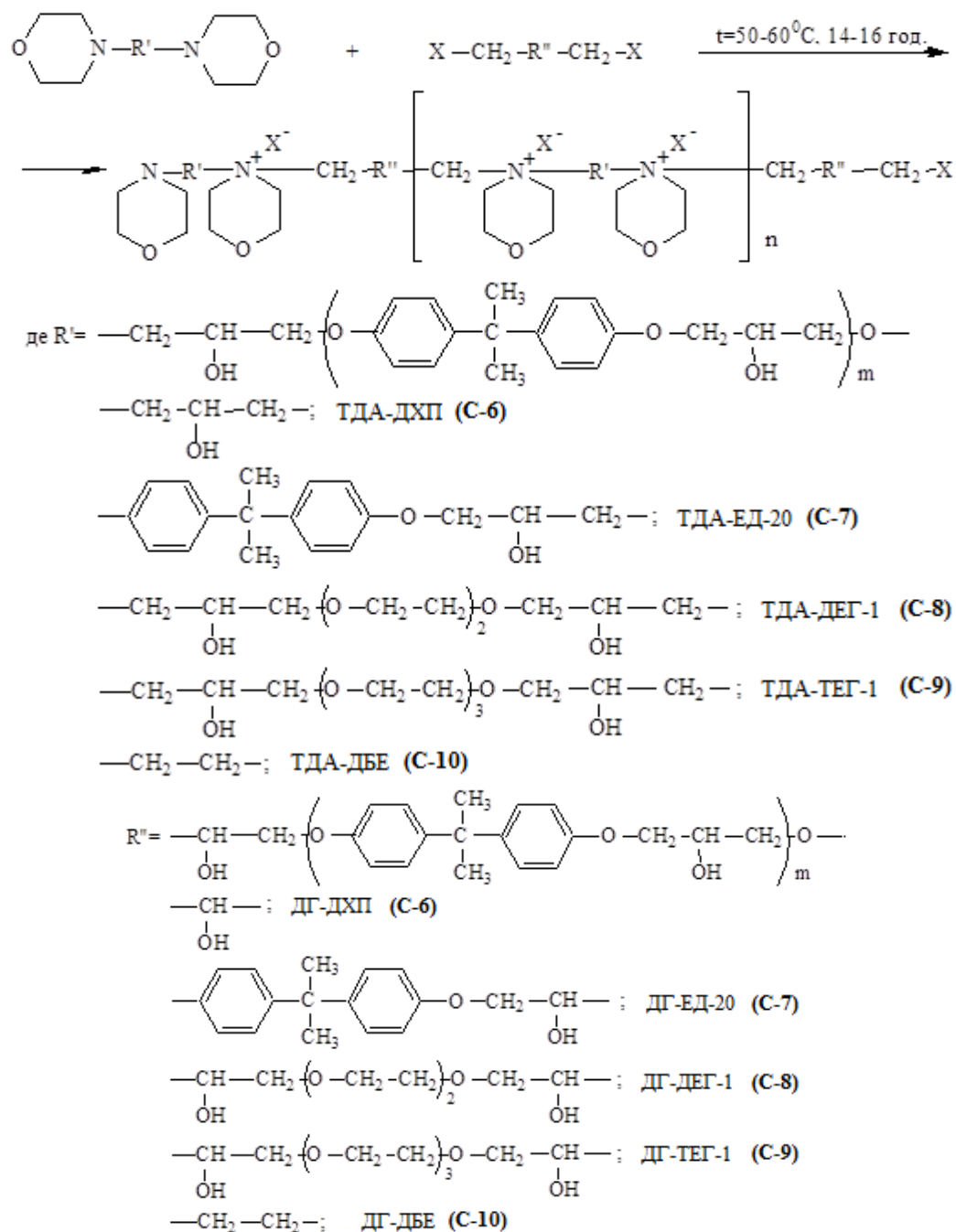
Властивості полімерних і мономерних четвертинних амонієвих солей залежать не лише від катіонної частини, а і від аніонної частини. Найбільш достовірно таку залежність вивчати на об'єктах з відомою молекулярною масою.

Найчастіше обмін іонів галогену у четвертинних амонієвих солях проводять з використанням солі натрію. Для отримання мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном йоду, нітрату, тетрафторборату або фосфату використовували розчинник, в якому відповідні солі натрію розчинні, а отримана у результаті обміну четвертинна амонієва сіль нерозчинна. Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном йоду здійснено реакціями мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору або броду з йодидом натрію в ацетоні, з аніоном нітрату – з нітратом натрію у етанолі, з аніоном фосфату або тетрафторборату – з фосфатом або тетрафторборатом натрію у ДМФА.

Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей здійснено реакцією поліконденсації еквімолекулярних кількостей третинного діаміну на основі морфоліну з алкілароматичними й аліфатичними дигалогенідами. Синтези проведені за загальною схемою (рис. 2). Дослідження особливостей синтезу нових полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей з достатньо об'ємними іонними групами морфолінового типу описано [1].

Таким чином, у роботі створено основи методології одержання полімерних іонних рідин іоненового типу шляхом вивчення взаємозв'язку між будовою моно- і димерних

іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну і їх властивостей. Встановлено, що використання в моно- і димерних іонних рідинах аніонів хлору в якості протиіонів, присутність неоднакових замісників при четвертинному атомі Нітрогену, як і введення до них гідроксильних та алільних груп сприяє отриманню високого рівня іонної провідності ($10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при її збереженні до температур $-28 \div -130^\circ\text{C}$.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Рисунок 2 Схема синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей

Знайдено принципово нові підходи до синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу, які полягають у цілеспрямованому використанні особливостей будови третинних діамінів на основі морфоліну, дигалогенідів та природи і складу розчинника.

1. Свердліковська, О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини. – ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2014. – 264 с.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 9-ХЛОРАКРИДИНУ

Свєчнікова О.М.¹, Винник О.Ф.¹, Сидоренко О.В.¹, Колісник Ю.С.²

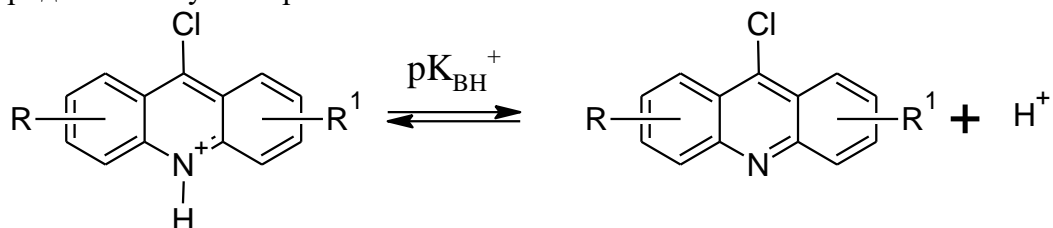
¹Харківський національний педагогічний університет імені Г.С. Сковороди

²Національний фармацевтичний університет

kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Заміщені похідні 9-хлоракридину широко використовуються у фармацевтичній та органічній хімії як вихідні речовини для синтезу різноманітних похідних цього гетероциклу: 9-аміно-, 9-гідразино-, 9-алкіламіно-, 9-аріламіно-, 9-тіоакридон, акридиніл-9-тіооцтових кислот тощо. Тому дослідження реакційної здатності сполук цього ізоструктурного ряду має науковий і практичний інтерес через те, що дозволяє оптимізувати синтез цих біологічно-активних речовин. В літературі такі дані відсутні.

Реакційна здатність речовин вивчалась в ізотермічному режимі (Т =298 К) в рівноважних умовах на процесі іонізації цих сполук. Кислотно-основні рівноваги заміщених 9-хлоракридинів описується рівнянням:



R-6-NO₂;

R¹-H; 2-CH₃; 4-CH₃; 2-OCH₃; 4-OCH₃; 2-Cl; 4-Cl; 1,3-(CH₃)₂; 2,3-(CH₃)₂.

Константи іонізації (pK_{BH}⁺) кислот, спряжених із заміщеними похідними 9-хлоракридину (дисоціація іону заміщеного 9-хлоракридинію) визначалися методом потенціометричного титрування у зміщаному розчиннику етанол-вода (50 мольн. % етанолу) при 298 К (табл).

Одержані дані свідчать, що основність заміщених 9-хлоракридину залежить від електронної природи та положення замісників. Введення в молекулу акридину 9-Cl-замісника призводить до суттєвого послаблення основних властивостей (ΔpK_{BH}⁺=0,82) через зменшення електронної густини на реакційному центрі (атом Нітрогену гетероциклу). Введення акцепторних замісників у молекулу 9-хлоракридину викликає той же ефект, але у меншій мірі. Донорні замісники справляють протилежний вплив на основність.

У межах принципу лінійності вільних енергій методом кореляційного аналізу встановлено кількісне рівняння зв'язку pK_{BH}⁺ з σ-константами Гаммета:

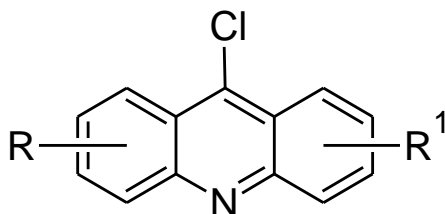
$$pK_{BH}^{+} = (3,00 \pm 0,03) - (0,56 \pm 0,06) \cdot \sigma \quad (1)$$

n=9 r=0,832 s=0,063

Але одержане рівняння статично невірне через низьке значення коефіцієнту кореляції (r).

Таблиця

Константи іонізації (pK_{BH}⁺) кислот, спряжених із заміщеними похідними 9-хлоракридину



№ п.п	R	R ¹	pK _{ВН} ⁺
1	6-NO ₂	H	3,60 ± 0,03
2	6-NO ₂	2-CH ₃	3,65 ± 0,01
3	6-NO ₂	4-CH ₃	3,63 ± 0,05
4	6-NO ₂	2-OCH ₃	3,80 ± 0,03
5	6-NO ₂	4-OCH ₃	3,71 ± 0,04
6	6-NO ₂	2-Cl	3,47 ± 0,02
7	6-NO ₂	4-Cl	3,46 ± 0,03
8	6-NO ₂	1,3-(CH ₃) ₂	3,70 ± 0,02
9	6-NO ₂	2,3-(CH ₃) ₂	3,67 ± 0,04

Поза прямолінійною залежністю перебуває pK_{ВН}⁺ для 2-OCH₃ заміщеного, можливо через наявність внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку між атомом Оксигену метоксигрупи та реакційним центром молекули.

Вилучення pK_{ВН}⁺ цієї сполуки із кореляції призводить до суттєвого поліпшення статистичних характеристик:

$$pK_{ВН}^{+} = (3,60 \pm 0,02) - (0,85 \pm 0,03) \cdot \sigma \quad (2)$$

n=8 r=0,996 s=0,008

Невисоке абсолютне значення реакційної константи (ρ = 0,85) свідчить про невелику чутливість реакційного центру до впливу замісників у молекулі 9-хлоракридину.

Звертає на себе увагу, що величина реакційної константи ρ сполук цього ізоструктурного ряду у межах похибки експерименту співпадає з ρ заміщених 9-алкіламіно-, 9-гідразиноакридину, що переконливо свідчить про єдиний механізм впливу замісників на іонізацію відповідних спряжених кислот цих ізоструктурних серій.

Одержане рівняння (2) дозволяє прогнозувати основність будь-якого заміщеного 9-хлоракридину. Через те, що основність конденсованих гетероциклічних сполук цього ряду, тобто здатність атому Нітрогену до протонування, суттєво впливає на реакційну здатність 9-хлоракридину, одержані результати використовують для прогнозування швидкості реакцій нуклеофільного заміщення атому Хлору у молекулах заміщених 9-хлоракридину, тобто реакцій одержання фармакологічно активних похідних 9-аміно-, 9-гідразинакридинів, 9-тіоакридону тощо.

Висновки

1. Досліджено кислотно-основні рівноваги у розчинах 9 заміщених 9-хлоракридину та визначено pK_{ВН}⁺ відповідних спряжених кислот у бінарному розчиннику етанол-вода (50 мольн. % етанолу) при 298 К.

2. Доведено, що на іонізацію цих сполук суттєво впливає електронна природа та положення замісників у молекулі гетероциклу.

3. Одержано кореляційне рівняння зв'язку pK_{ВН}⁺ - f(σ) з надійними статистичними характеристиками.

4. Показана невелика чутливість реакційного центру (атома Нітрогену гетероцикла) до впливу замісників.

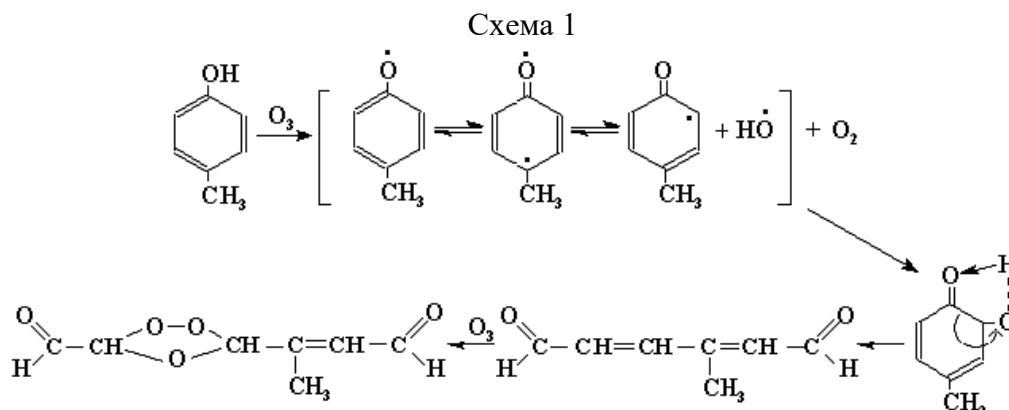
ОКИСЛЕННЯ 4-ГІДРОКСИТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Сєдих Г.О.

Державний заклад «Луганський державний медичний університет»

annamik080678@gmail.com

Відомо [1], що у середовищі чотирьоххлористого вуглецю озон у початковий період часу реагує з 4-гідрокситолуеном по Н-О - зв'язку гідроксильної групи з утворенням фенокисьного радикалу і подальшим приєднанням гідроксильного радикалу, розкриттям ароматичного кільця, утворенням ненасичених карбонільних сполук і далі – озонідів, продуктів приєднання молекули озону по подвійних зв'язках:



Швидкість первинної атаки озonom по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями озону по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі в цих умовах можна знехтувати (табл.1).

Таблиця 1 - Реакційна здатність 4-гідрокситолуену і продуктів його подальшого перетворення в реакціях з озonom при 298K у середовищі оцтового ангідриду

№	Органічна сполука	Концентрація, моль·л ⁻¹		K _{ef} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
		[O ₃] ₀ ·10 ⁴	[ArCH ₃] ₀ ·10 ²	
1	толуен	0,16 ÷ 1,60	1,3 ÷ 4,6	0,82
2	4-гідрокситолуен	0,24 ÷ 0,51	0,2 ÷ 0,6	1,93·10 ³
3	4-ацетокситолуен	0,21 ÷ 0,28	2,2 ÷ 4,1	0,66
4	4-ацетоксибензиловий спирт	0,24 ÷ 0,41	1,1 ÷ 1,5	27,80
5	4-ацетоксибензальдегід	0,24 ÷ 0,41	1,1 ÷ 1,5	29,82
6	4-ацетоксибензилацетат	0,14 ÷ 0,21	0,8 ÷ 0,9	0,27
7	4-ацетоксибензилідендіацетат	0,14 ÷ 0,21	0,5 ÷ 0,8	0,31

Попередніми дослідженням було встановлено, що у розчині оцтового ангідриду 4-гідрокситолуен реагує з озonom у вигляді 4-ацетокситолуену. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі розчинення 4-гідрокситолуену.

При температурі 278K і атмосферному тиску серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковано у початковий період 4-ацетоксибензилацетат, 4-ацетоксибензилідендіацетат і 4-ацетоксибензойна кислота (табл. 2). При озонуванні в присутності кислотних каталізаторів ацилювання селективність окисації не змінюється (табл. 2), але відповідні 4-ацетоксибензойні кислоти в цих умовах не утворюються. Характерно, що природа мінеральної кислоти практично не впливає на селективність окисації, але помітно змінює швидкість процесу: з підвищенням K_A кислот швидкість окисації зростає.

Продукти озонолітичної деструкції бензольного кільця – пероксиди, досить стійкі до дії озону, мають вигляд маслянистої в'язкої рідини світло-жовтого кольору, добре розчиняються в оцтовій кислоті і її ангідриді, активно реагують з KI і лугами. За кількістю активного кисню являють собою мономери лінійної будови, що містять одну гідропероксидну групу.

Таблиця 2 - Склад продуктів оксидзації 4-ацетокситолуену озонотворною сумішшю в оцтовому ангідриді при 278K. $[AcOArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; питома швидкість подачі озонотворної суміші – 0,37 с⁻¹.

Сполука	$[H_2SO_4]_0$, моль·л ⁻¹	Вихід продуктів оксидзації, %			
		Перок- сиди	4-Ацетокси- бензилацетат	4-Ацетокси- бензиліден- діацетат	4-Ацетокси- бензойная кислота
4-Ацетокситолуен	-	78,6	7,8	3,4	9,2
4-Ацетокситолуен	1,2	78,0	13,0	7,5	-

При температурах до 288K реакція озону з 4-ацетокситолуеном при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с-1 перебігає у кінетичній області, а швидкість реакції має перший порядок по вихідних реагентах (рис.1а):

$$W_{O_3} = k_{\text{еф}} [O_3]_0 [AcOArCH_3]_0, \quad (1)$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості витрачання озону, що враховує усі напрямки взаємодії озону, л·моль⁻¹·с⁻¹.

Стехіометричний коефіцієнт цієї реакції по озону близький до 1.

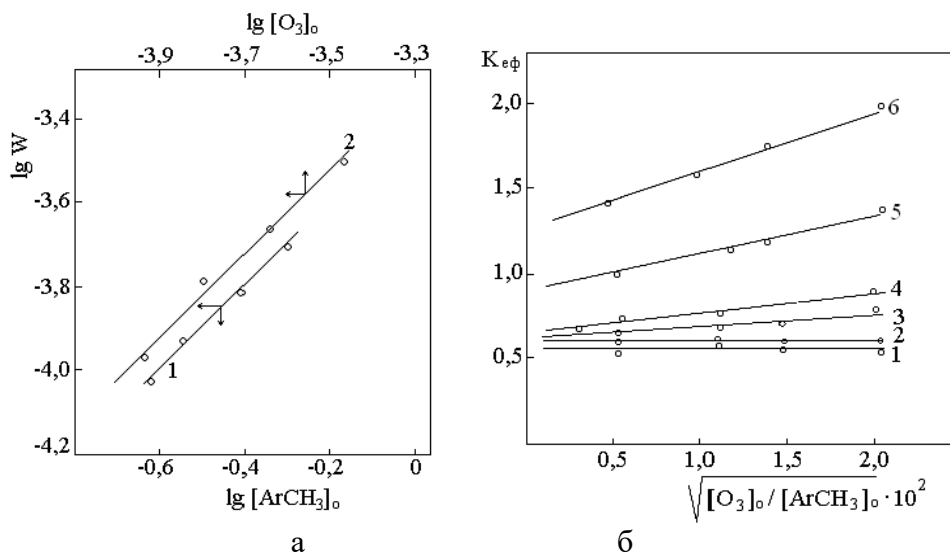


Рис.1 - Залежність швидкості оксидзації 4-ацетокситолуену озонотворною сумішшю від концентрації 4-ацетокситолуену (1) і озону (2) при 278K. $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[AcOArCH_3]_0 = 0,4$ моль·л⁻¹ (а)

Залежність ефективної константи швидкості реакції озону з 4-ацетокситолуеном від концентрації вихідних реагентів при 278 (1), 283 (2), 288 (3), 293 (4), 303 (5), 313K (6) (б).

При температурах вище 298K ефективна константа швидкості витрачання озону в реакції з 4-ацетокситолуеном виявляє залежність від концентрації реагентів (рис.1б) і має вигляд:

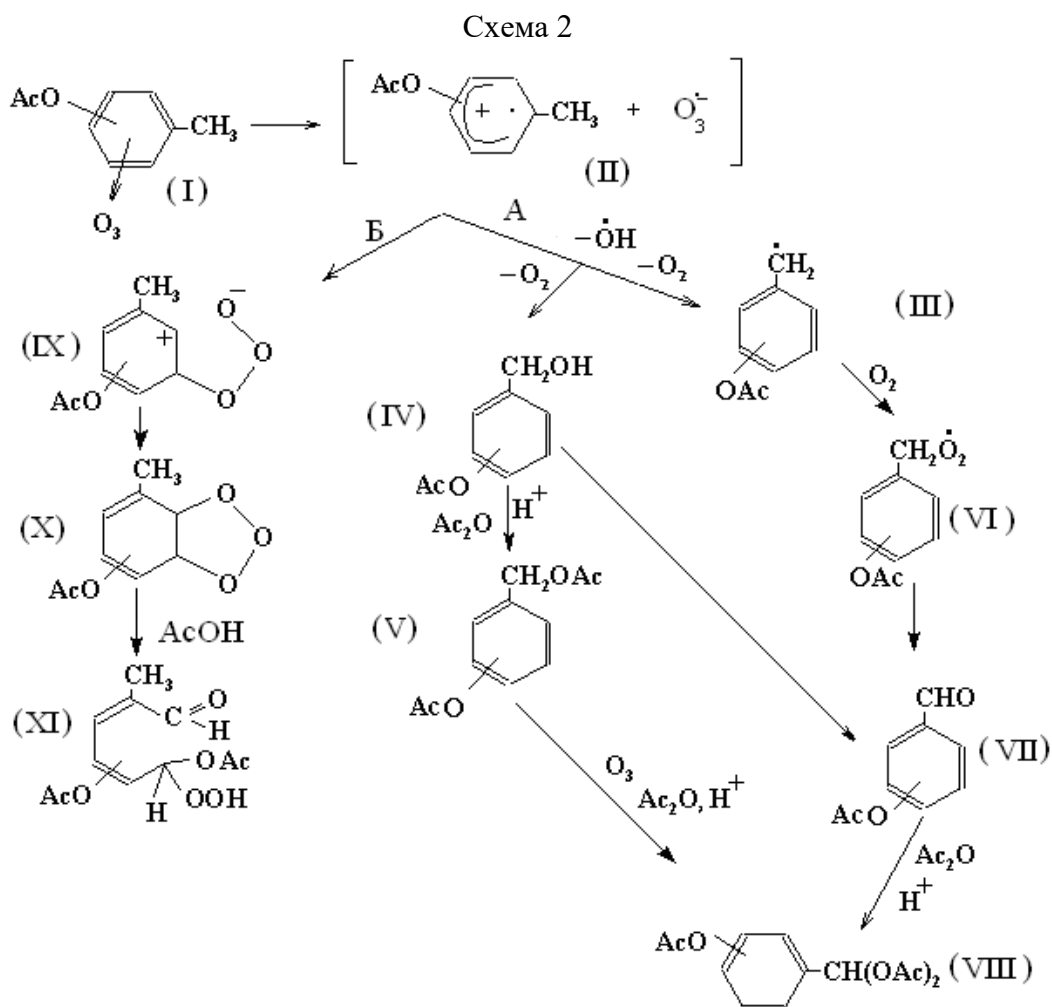
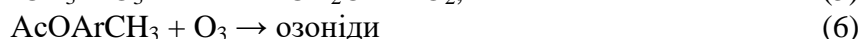
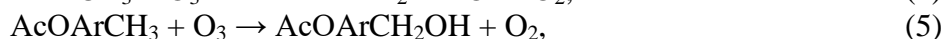
$$k_{\text{еф}} = k' + k'' ([O_3]_0 / [AcOArCH_3]_0)^{1/2}, \quad (2)$$

де k' і k'' – експериментальні параметри, залежні від температури.

Швидкість витрачання озону у цих умовах визначається рівнянням:

$$W = W' + W'' = k'([O_3]_0[AcOArCH_3]_0) + k''([O_3]_0^{3/2} [AcOArCH_3]_0^{1/2}) \quad (3)$$

Рівняння (3) характеризує витрачання озону за іон-радикальним неланцюговим ($W' = k' [O_3]_0 [AcOArCH_3]_0$) і радикальним ланцюговим ($W'' = k'' [O_3]_0^{3/2} [AcOArCH_3]_0^{1/2}$) механізмами. За результатами експерименту та літературними даними [1-2] при температурах до 288K озон і субстрат витрачаються за неланцюговим іон-радикальним механізмом в реакціях (4–6) за схемою (2) з утворенням π -комплексу:



Визначальною в схемі є стадія утворення іон-радикальної пари (II), яка далі перетворюється по двох напрямках: напрямом А, що веде до утворення ацильованих ароматичних спиртів і альдегідів, і напрямом Б з виникненням σ -комплексу і далі гідропероксидів (XI), продуктів озонолітичної деструкції бензольного кільця.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганськ: ВУНУ, 2004.

2. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. - Луганськ: СУДУ, 2000.

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ДИНАМІЧНІ ВУЛКАНІЗАТИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ЯК МОДИФІКАТОРИ БІТУМУ І АСФАЛЬТОБЕТОНУ

Старостенко О.М.¹, Григор'єва О.П.¹, Набатов Д.О.², Файнлейб О.М.¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, o_starostenko@ukr.net

² Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Проблема якості і довговічності доріг в Україні є дуже важливою. Одним із ефективних способів покращення якості асфальтобетону і бітуму є їх модифікація різними полімерними матеріалами. Сучасна світова практика свідчить про тенденцію стрімкого підвищення попиту на модифікатори для бітуму і асфальтобетону. Модифікація полімерами є одним із рішень подолання недоліків бітуму, і тим самим підвищення якості асфальтових сумішей [1-3]. Однак в Україні здебільшого застосовують дорогі імпортовані модифікатори що суттєво збільшує вартість асфальтобетонних сумішей (на 40-70 %), що значно стримує їх широке застосування.

Бітумне в'язуче відіграє основну роль в забезпеченні якісного експлуатаційного стану дороги і підвищення її довговічності, тому підвищення показників його властивостей є необхідним та доцільним. Бітум виступає зв'язуючим заповнювача (щебінь, відсів) і, при правильному підборі, забезпечує структурну міцність асфальтобетону. Проте, використання бітумів з низькою в'язкістю призводить до постійних деформацій асфальтобетону при високих температурах, у результаті чого може мати місце колісутворення. У той же час, у випадку застосування надто жорстких бітумів, призводить до виникнення температурних тріщин в холодну пору року, що призведе до проникання вологи в основу і до руйнування всієї конструкції дорожнього одягу.

В якості модифікаторів бітуму в останній час знайшли застосування такі полімери: термопласти (поліетилен, поліпропілен, полівінілацетат та ін.), еластомери (полібутадієн, поліізопрен, бутадієн-стирольні синтетичні каучуки та ін.), термоеластоласти (блок-кополімер стирол-бутадієн-стирол СБС, кополімер етилену з вінілацетатом ЕВА), термореактивні смоли (епоксидні та ін.) [3-4]. Як правило, модифікатори, які використовуються в даний час – це первинні полімери. Проте, досліджено можливість використання відходів термопластичних полімерів і еластомерів, зокрема, поліетилену і поліпропілену, а також використання для цієї мети подрібненої шинної гуми (ПШГ) з відпрацьованих автомобільних покришок оскільки вони є дешевшими, при цьому вирішується і екологічна проблема забруднення навколишнього середовища [5-6].

Раніше нами було одержано та досліджено модифіковані асфальтобетони на основі бітуму, що містив відходи кордного волокна з відпрацьованих автомобільних шин, а також цього волокна, обробленого різними хімічними агентами, фізико-хімічними та радіаційними методами та встановлено, що мікроармування асфальтобетону подрібненим шинним кордом веде до підвищення міцності та ресурсу дорожнього одягу [7-8]. Також ми використовували відходи термопластів, а саме поліетилену високого і низького тиску, які було оброблено різними видами опромінення (аероіонами, гама-променями чи електронами) для підвищення високотемпературних характеристик бітуму і опору асфальтобетону до утворення колії [9-10].

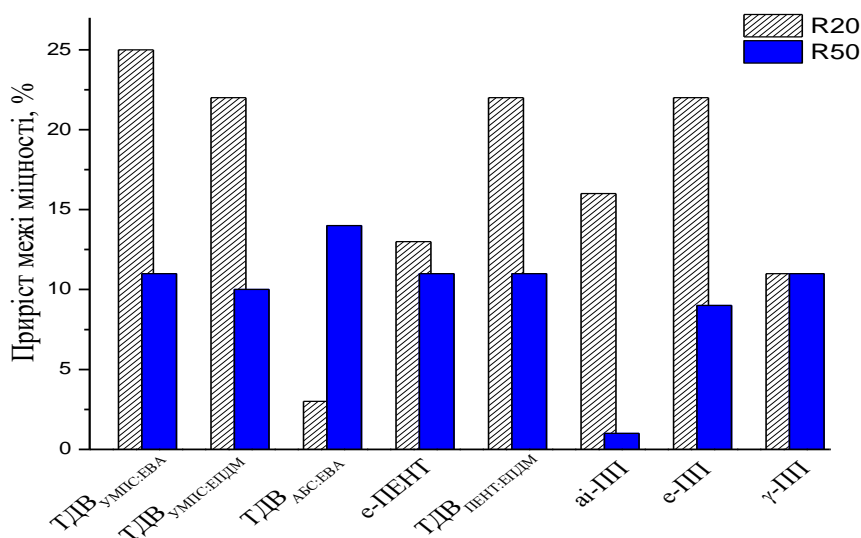
Враховуючи світовий досвід видно, що найбільшої популярності при виробництві полімерасфальтобетонів набули полімери класів термопластів та термоеластоластів. І саме такий новий метод, як динамічна вулканізація дозволяє створювати більш еластичні матеріали на основі вторинних полімерів. У даній роботі для модифікації асфальтобетону були використані і порівняні між собою такі полімерні модифікатори як вторинний поліпропілен, опромінений аероіонами (а-ПП), гама-променями (γ-ПП) чи електронами (е-ПП), та термопластичні динамічні вулканізати (ТДВ) на основі вторинних поліетилену низького тиску, удароміцного полістиролу (УМПС), акрилонітрил-бутадієн-стирольного (АБС) пластику і ПШГ.

У ході виконання даної роботи нами були використані такі полімери. Вторинний поліетилен низького тиску (ПЕНТ), одержано із відходів ящиків для транспортування пляшок, що зібрано у Києві, (Роксана Ltd., Київ, Україна). Вторинний удароміцний полістирол (УМПС) (ПП Бондар В.В., Харків, Україна), одержаний з відходів побутової і офісної техніки. Вторинний акрилонітрил-бутадієн-стирольний (АБС) пластик (ПП Бондар В.В., Харків, Україна) отриманий з відходів деталей електроприладів. Кополімер етилену з вінілацетатом (ЕВА) EVA-Escorene Ultra (ТОВ «Компанія «Плазма», Харків, Україна). Каучук етилен-пропілен-дієновий мономер (ЕПДМ), торгова марка Buna® EP G 6470 («Байер», Леверкузен, Німеччина). Високоякісну крихту ПШГ (Scanrub AS, Виборг, Данія) з високим співвідношенням поверхня/діаметр було отримано кріогенним подрібненням з використанням ультразвукових швидкостей. Основу крихти становлять: натуральний каучук ~ 30 %, бутадієн-стирольний каучук ~ 40 %, бутадієновий каучук ~ 20 %, ІІР/ХІІР (бутиловий і галогенований бутиловий каучук) ~ 10 %. Потрійний кополімер стирол-бутадієн-стирол (СБС) KTR KUMHO® (ТОВ «Компанія «Плазма», Харків, Україна).

Зразки ТДВ складу УМПС/ЕВА/СБС/ПШГ/бітум = 25/5/12/35/35 мас.%, УМПС/ЕПДМ/СБС/ПШГ/бітум = 40/35/12/12,5/12,5 мас.%, АБС/ЕВА/СБС/ПШГ/бітум = 45/5/12/25/25 мас.% і ПЕНТ/ЕПДМ/ПШГ/бітум = 40/35/12,5/12,5 мас.% отримували шляхом змішування компонентів ТДВ у одношнековому екструдері (модель PLV 150) при швидкості обертання шнеку 40 об/хв і температурному профілю по зонах нагріву (155/165/175) °С, після чого екструдат гранулювали.

Мінеральна частина асфальтобетонної суміші для випробувань полімерів різного складу готувалась у відповідності з гранулометричною кривою для щільного асфальтобетону непереривчастої гранулометрії типу Б10 дрібнозернистий, шляхом складання зерен у відповідній пропорції (тобто середня кількість матеріалу з кожного сита) згідно ДСТУ Б В.2.7-119:2011 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний». Технічні умови. Кількість бітуму складала 6% понад 100% мін. частини, а полімеру 4% понад 100% бітуму.

Зразки суміші формували та випробовували у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-89-99 «Матеріали на основі органічних в'язучих для дорожнього і аеродромного будівництва. Методи випробувань ». Визначались властивості асфальтобетону на R20 та R50 (границя міцності при стисканні за температури 20 °С і 50 °С, відповідно). Приріст значень границі міцності асфальтобетонів на основі модифікованого бітуму у порівнянні з базовим асфальтобетоном наведені на рисунку.



Із рисунку видно, що всі полімерні добавки підвищують значення R20 і R50. При цьому варто відмітити, що найкращими модифікаторами можуть слугувати ТДВ складу УМПС/ЕВА/СБС/ПШГ/бітум, УМПС/ЕПДМ/СБС/ПШГ/бітум і ПЕНТ/ЕПДМ/ПШГ/бітум, які сприяють підвищенню одночасно на > 20% і > 10% значень R20 та R50, відповідно.

Таким чином, асфальтобетони, отримані на основі бітуму з додаванням ТДВ на основі відходів полімерів, задовольняють вимогам стандарту за показниками міцності під час стискання і є перспективними для подальшого вивчення та використання. Додатковим екологічним і економічним ефектом може бути також часткове вирішення проблеми утилізації відходів УМПС, АБС, ПЕНТ і ПП.

1. Read J., Whiteoak D., Hunter R. The Shell Bitumen Handbook – London: Thomas Telford, 2003. – 464 p.
2. Perez-Lepe A., Martinez-Boza F.C., Gonzalez C.G. et al. Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen // Fuel. – 2003. – Vol. 82, N 11. – P. 1339-1348.
3. Xiaohu L., Isacsson U. Modification of road bitumens with thermoplastic polymers // Polymer Testing. – 2000. – Vol. 20, N 1. – P. 77-86.
4. Airey G.D. Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens // Construction and Building Materials. – 2002. – Vol. 16, N 8. – P. 473-487.
5. Chiu C.-T. Use of ground tire rubber in asphalt pavements: Field trial and evaluation in Taiwan // Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Vol. 52, N 3. – P. 522-532.
6. Hınıslioğlu S., Açar E. Use of waste high density polyethene as bitumen modifier in asphalt concrete mix // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58, N 3-4. – P. 267-271.
7. Патент 43000 України, МПК E01C 19/00, E01C 23/00. Спосіб приготування асфальтобетонної суміші / О.М. Файнлейб, О.В. Романкевич, О.П. Григор'єва, В.В. Мозговий. – № u200902609; заявл. 23.03.2009; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 14.
8. Патент 91636 України, МПК C04B 26/26. Спосіб утилізації шинного корду / О.П. Григор'єва, О.М. Файнлейб, В.В. Мозговий, Ю.Р. Колесник. – № a200901979; заявл. 05.03.2009; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 15.
9. Патент 108432 України, МПК C08L 95/00, C08J 11/00. Полімербітумна композиція / О.М. Файнлейб, П. Ахмедзаде, О.М. Старостенко та ін. – № a201313781; заявл. 27.11.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.
10. Ahmedzade P., Fainleib A., Gunay T. et al. Influence of ion irradiated recycled polyethylene on physical properties of bituminous binder // Advanced Materials Research. – 2015. Vol. 1125. – P. 360-364.

СИНТЕТИЧНА МОДИФІКАЦІЯ СУБСТАНЦІЇ ДІАКАМФУ З МЕТОЮ СИНТЕЗУ НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК

Цанко Є.О., Ситнік К.М.

Національний фармацевтичний університет, м. Харків,

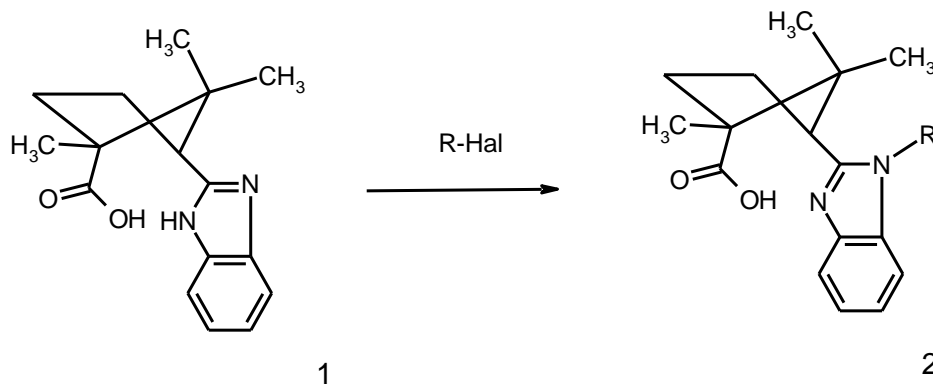
evgentsapko@ukr.net

Діакамф (сполука 1, схема) є оригінальним антидіабетичним препаратом, який розроблений в НФаУ. Фармакологічні випробування виявили, що окрім цукрознижуючої та антидіабетогенної дії субстанція препарату також виявляє гіполіпідемічну, антиоксидантну, антиатерогенну, репаративну та ноотропну дії. Приймаючи до уваги значний потенціал біологічної активності зазначеної структури ми вважаємо доцільним розширити ряд синтетичних похідних діакамфу.

Найбільш реакційноздатними фрагментами діакамфу є карбоксильна група та імідазольний фрагмент. У літературі описаний синтез деяких гідразидів, амідів та солей діакамфу. Наша робота присвячена розробці нового синтетичного напрямку - модифікації бензімідазольного фрагменту молекули. Введення замісників у бензенове кільце доцільно проводити на стадії утворення бензімідазольного ядра, використовуючи заміщені *o*-фенілендіаміни в реакції з ангідридом 1,2,2-триметилциклопентан-1,3-дикарбонової кислоти. Як вихідну речовину ми використовували субстанцію діакамфу, тому нами обраний напрям модифікації імідазольного фрагменту.

Реакцією алкілювання діакамфу отримані 3-(1-*R*-бензімідазол-2-іл)-1,2,2-триметилциклопентанкарбонові кислоти (сполуки 2) з виходом 60-90%. Реакцію проводили в лужному водно-спиртовому або водному середовищі, як алкілатори використовували хлорцтову кислоту та її амід, деякі галогеналкани.

Схема



Кислоти 2 є білими кристалічними сполуками з чіткими температурами плавлення, які розчиняються в лугах та кислотах, їх будова доведена методом ЯМР ^1H спектроскопії. Чистоту цільових продуктів контролювали методом ТШХ.

В результаті проведеного експерименту розширено ряд похідних діакамфу за рахунок модифікації бензімідазольної частини молекули та розроблено методику N-алкілювання діакамфу.

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗАДАЧІ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ГНОСТИЧНИХ УМІНЬ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ

Авдєєва О. Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, olia_kl@i.ua

Сучасний етап реформування освіти характеризується впровадженням нових державних стандартів, які визначають необхідність формування у майбутніх учителів хімії низки компетентностей на основі системи ґрунтовних знань та формування умінь. Крім того, зростають вимоги до підготовки творчих, ініціативних, висококваліфікованих фахівців, які легко зможуть адаптуватися до нововведень в освіті та будуть постійно самовдосконалюватися з метою побудови успішної професійної діяльності. Адже концепція «Нова українська школа» звертає особливу увагу на необхідності оволодіння учнями вміннями, які розвиватимуть логічне мислення і сприятимуть творчому та практичному застосуванню набутих знань. Проте підвищення якості освіти має здійснюватися не за рахунок збільшеного навантаження на самостійну роботу учнів, а на пошук нових та вдосконалення вже наявних форм і методів навчання.

Хімія є теоретично-експериментальною наукою, тому домінуючу роль серед різноманітних методів і прийомів навчання і виховання відіграє хімічний експеримент. У стінах закладу загальної середньої освіти важливого пізнавального значення набувають усі види хімічного експерименту, передбачені сучасною навчальною програмою з хімії [1]: демонстрації, лабораторні досліді, практичні роботи, домашній експеримент та експериментальні задачі, які дозволяють поглибити знання учнів з хімії, зацікавити їх та підвищити інтерес до вивчення предмету.

Однак аналіз літературних джерел і досвіду роботи вчителів хімії закладів загальної середньої освіти свідчить про недостатній рівень засвоєння ними методики формування гностичних (пізнавальних) умінь учнів. Саме тому актуальності набуває проблема формування системи гнучких професійних умінь майбутнього вчителя хімії ще у стінах закладу вищої освіти.

На нашу думку, важливим джерелом знань та одним із засобів формування гностичних умінь майбутніх учителів хімії є розв'язування експериментальних задач. Адже такі задачі є завданнями практичного характеру, відповіді на які студенти отримують у ході висунення гіпотез дослідження, фіксування спостережень та виконання дослідницької діяльності з обов'язковим доведенням утворених продуктів реакції. Цей вид роботи зумовлює тісний зв'язок розумової та практичної діяльності майбутніх учителів, розвиток їх дослідницьких навичок, мислення, спостережливості, допитливості, створення проблемних ситуацій, що забезпечує формування у них гностичних умінь.

З метою підвищення ефективності підготовки майбутніх учителів хімії до розв'язування експериментальних задач нами було розроблено інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять з навчальної дисципліни «Експериментальна хімія». На лабораторних заняттях студенти розв'язують експериментальні задачі, які охоплюють в основному теми, передбачені навчальною програмою з хімії для 7-11 класів:

- Початкові хімічні поняття;
- Прості та складні речовини;
- Основні класи неорганічних сполук;
- Періодичний закон і періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва.

Будова речовини;

- Основні закономірності перебігу хімічних реакцій;
- Поняття про розчини;
- Теорія електролітичної дисоціації;
- VII-A група періодичної системи хімічних елементів;
- VI-A група періодичної системи хімічних елементів;
- V-A група періодичної системи хімічних елементів;

- IV-A група періодичної системи хімічних елементів;
- Металічні елементи та їх сполуки.

Усі запропоновані в лабораторному практикумі експериментальні завдання студенти описують за наступним планом: 1) гіпотеза дослідження; 2) обладнання і реактиви; 3) план дослідження; 4) спостереження; 5) рівняння реакцій; 6) висновок.

Наведемо приклад індивідуального варіанту студента на лабораторному занятті з навчальної дисципліни «Експериментальна хімія» на тему «Початкові хімічні поняття»:

1. Проведіть такі експерименти: нагрівання води, розчинення цукру у воді, нагрівання сірки, горіння спирту, нагрівання малахіту, зливання розчинів соди і оцту. Поясніть, які з цих дослідів відображають фізичні, а які – хімічні явища.

2. Визначте, в якій з двох пробірок міститься дистильована вода, а в якій – розчин солі.

3. Розділіть суміш крейди, кухонної солі та залізних ошукрок. Які досліді і в якій послідовності треба виконати? Складіть план-інструкцію. Опишіть хід роботи.

Ми вважаємо, що розв'язування таких експериментальних завдань забезпечить якісні, ґрунтовні теоретичні знання студентів та сформовані на їх основі професійні вміння і навички, які дозволять виконувати схожі завдання у закладах загальної середньої освіти.

Таким чином, одним з найефективніших способів виховати у студентів – майбутніх учителів хімії прагнення до активного хімічного мислення є розв'язування ними експериментальних задач. Обдумування та поетапне планування дослідження, його постановка і отримання конкретних результатів експерименту формують у студентів дослідницькі навички та здійснюють пошук практичних підтверджень набутих раніше теоретичних знань. А це, в свою чергу, забезпечує активізацію їх розумової діяльності, розвиток пізнавальних здібностей, що є запорукою успіху формування системи гностичних умінь майбутнього вчителя хімії ще у стінах закладу вищої освіти та забезпечить використання подібних умінь у подальшій професійній діяльності з метою їх формування в учнів закладу загальної середньої освіти.

Отже, розв'язування експериментальних задач посідає важливе місце у підготовці майбутнього вчителя хімії до професійної діяльності, оскільки це один із засобів формування їх гностичних умінь, який забезпечує більш глибоке і повне засвоєння навчального матеріалу, сприяє застосуванню експерименту як методу пізнання хімічних явищ і самостійної дослідницької діяльності, збагачує розуміння значення хімії у житті людини.

1. Навчальна програма для загальноосвітніх навчальних закладів (зі змінами, затвердженими наказом МОН України № 804 від 07.06.2017 р.): [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mon.gov.ua/activity/education/zagalna-serednya/navchalni-programy.html>

МОЖЛИВОСТІ ЗАПРОВАДЖЕННЯ SMART-ОСВІТИ В ПРОЦЕС ПРОФЕСІЙНОЇ ПІДГОТОВКИ ВЧИТЕЛІВ ХІМІЇ

Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, eva_kvitka@meta.ua

Стрімкий науково-технічний розвиток сучасного суспільства та технологій призводить до революційної зміни системи використання технічних засобів навчання. Особливого значення набуває система унаочнення навчального матеріалу з складних і важких для засвоєння навчальних предметів, зокрема хімії. Зміст навчального матеріалу з хімії надзвичайно абстрактний, а тому складний для сприйняття учнями 7-8 класу на початковому етапі вивчення навчального предмету. Усвідомлення структури атома, молекули, формування поняття про хімічний елемент, просту та складну речовину, хімічну реакцію відбувається складно, оскільки можливість ілюстрації прикладами з оточуючого світу відсутня, а здатність до абстрактного мислення лише формується. Тому надзвичайно важливим на цьому етапі стає використання можливостей комп'ютерної техніки, яка

дозволяє унаочнити навчальний матеріал - мультимедійних пристроїв у якості засобів навчання.

Держава визначила необхідне комп'ютерне та мультимедійне обладнання для кабінету хімії закладу загальної середньої освіти в Типовому переліку засобів навчання та обладнання навчального і загального призначення для кабінетів природничо-математичних предметів загальноосвітніх навчальних закладів [1]. До його складу входять інтерактивна дошка (діагональ не менше 77") з базовим програмним забезпеченням, мультимедійний проектор із короткофокусним об'єктивом або мультимедійний проектор із інтерактивними функціями з базовим програмним забезпеченням, маркерна дошка; система інтерактивного опитування, акустична система, Wi-fi - роутер, портативний комп'ютер учителя (ноутбук) із спеціалізованим програмним забезпеченням, портативний комп'ютер учня (ноутбук) або пристрій - трансформер (2 в 1), багатофункціональний пристрій (принтер-сканер-копір). Додатково слід мати низку спеціалізованого програмного забезпечення, інтерактивних мультимедійних електронних освітніх ресурсів.

Разом із тим, проект наказу щодо затвердження змін до Типового переліку засобів навчання та обладнання навчального і загального призначення для кабінетів природничо-математичних предметів загальноосвітніх навчальних закладів передбачає використання інтерактивної панелі (діагональ не менше 65" (165 см)) з відповідним базовим і спеціальним програмним забезпеченням як альтернативи інтерактивній дошці та мультимедійному проектору з інтерактивними функціями.

Таким чином, запровадження сучасної системи унаочнення теоретичного матеріалу шляхом використання новітніх засобів навчання хімії у закладах загальної середньої освіти потребує значних капіталовкладень, а це значно уповільнює процес упровадження побідних засобів і технологій у навчально-виховний процес як закладів середньої так і вищої освіти. Адже вища педагогічна школа покликана підготувати фахівців нової генерації, які здатні вільно використовувати означені технології у викладанні хімії, які повинні досягати результату незалежно від матеріально-технічних або інших умов, тільки навчаючи пізнавати процес навчання, розкривати основні особливості використання новітніх засобів навчання, оскільки провідним принципом професійної педагогічної підготовки майбутніх учителів виступає *Docendo discimus* – Вчимося навчаючи. Відповідно до проекту Стандарту вищої освіти України спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія), однією з загальних компетентностей учителя хімії є «здатність використовувати інформаційно-комунікаційні технології», яка реалізується через предметну (фахову) компетентність «здатність застосовувати сучасні методи й освітні технології, у тому числі й інформаційні, для забезпечення якості навчально-виховного процесу в загальноосвітніх закладах» і програмних результатах навчання «володіє інформаційно-комунікаційними технологіями навчання» [2].

Теперішній стан матеріального забезпечення більшості закладів як загальної так і вищої освіти потребує значного покращення, оновлення та приведення в відповідність до існуючих вимог нормативних документів. Слід усвідомити, що для хімії як навчального предмету провідне місце має саме натурний хімічний експеримент, який учні спостерігають і виконують власноруч, тому лівова частка коштів має бути спрямована на придбання необхідного хімічного посуду, реактивів і обладнанням, як для демонстрацій, так, і що особливо важливо, для лабораторних дослідів і практичних робіт. Тому придбання та використання цифрової техніки є беззаперечно необхідним, але другорядним, це значно відкидає учнів закладів загальної середньої освіти України в минуле та перетворює хімію на застарілу, незрозумілу, нецікаву, відсталу науку, яка міститься лише в книжках. В учнів формується хибне враження про значення хімії в житті окремої людини й суспільства в цілому, інтерес до вивчення навчального предмету не виникає, розвивається хемофобія як на рівні вивчення, так і на рівні використання хімічних речовин людиною протягом життя.

Найсучаснішим засобом ілюстрування та унаочнення навчального матеріалу в світі, на сьогодні, визнана інтерактивна панель (мультиборд, smart-борд, smart-панель, багатофункціональна панель). Вона дозволяє використовувати елементи анімації,

відеороликів, 3D – графіки з метою полегшення сприйняття учнями абстрактного хімічного матеріалу, формування власного уявлення про вивчуваний матеріал (ознайомлення з фізичними властивостями хімічних речовин – мультимедійні колекції; способами проведення хімічних експериментів, основними хімічними реакціями, які вивчаються – віртуальні лабораторії, способами розв’язування хімічних задач – електронні задачники тощо). Саме ці елементи комп’ютерного навчання полегшують вивчення такого складного для сприйняття матеріалу як будова атома, періодичний закон, хімічний зв’язок, закономірності проходження хімічних реакцій. Але основним недоліком такого засобу навчання виступає його ціна – багатофункціональна панель потрібного розміру вартує до 400000 гривень.

Для вирішення такої проблеми, ми пропонуємо модернізувати існуючі засоби комп’ютерної техніки та використати вже наявний у багатьох закладах середньої освіти smart-телевізор та смартфони (планшети) кожного учасника навчального процесу, як вчителя так і учнів. Така система smart-засобів не потребує вкладення великих коштів, оскільки smart-телевізор із діагоналлю 65 дюймів коштує в Україні від 30000 гривень.

Що стосується системи транслявання зображень, вона нічим не поступається smart-борду, а інтерактивну дошку залишає далеко позаду, оскільки, вільно працює при яскравому освітленні не реагує на тінь доповідача та має значно яскравіше зображення. Порівняння основних характеристик інтерактивних засобів навчання наводимо в таблиці 1.

Таблиця 1

Порівняння засобів навчання за основними характеристиками

№	Характеристика	Smart-борд	Smart-телевізор + смартфон (планшет)	Інтерактивна дошка + короткофокусний проектор + ноутбук (комп’ютер + колонки)
1.	Складність конструкції	відсутня	відсутня	наявна
2.	Залежність яскравості зображення від освітлення (робота при денному світлі)	відсутня	відсутня	наявна
3	Здатність відображати тінь особи яка працює	відсутня	відсутня	наявна
4.	Можливість використання в якості дошки	наявна	наявна	відсутня
5.	Захист екрану від пошкоджень	достатній	повний	відсутній
6.	Можливість відображати презентації, відео, малюнки, запуск Windows додатків	наявна	наявна	наявна
7.	Можливість дистанційно працювати з засобом	відсутня	наявна	відсутня
8.	Можливість онлайн трансляцій відео зображень об’єктів	потрібне додаткове обладнання (документ-камера)	наявна	потрібне додаткове обладнання (документ-камера)
9.	Можливість швидкого підключення інших користувачів через власні smart-засоби	відсутня	наявна (через функцію «Screen Mirroring»)	відсутня

Аналіз обраних характеристик свідчить на користь системи smart-телевізор – смартфон або планшет, які працюють на системі Android. Додатковою перевагою такого набору є наявність у кожного учня та вчителя власного смартфона (планшету), який може бути використаний в якості джерела зображення, яке буде транслюватися на екран smart-телевізора. В такій системі smart-телевізор використовується як монітор, що повністю відтворює всі дії, які виконуються на екрані смартфона або планшета, тобто виступає зображувальним мобільним (не потребує контакту з інтерактивним пристроєм, що дозволяє не перекривати зображення спостерігачам) пристроєм, здатним функціонувати з кожним смартфоном у приміщенні та транслювати зображення навіть із кожної партії.

Таким чином, впровадження сучасної системи smart-навчання в заклади загальної та вищої освіти потребує ретельної ревізії наявних матеріально-технічних засобів навчання та модернізація їх у нові системи, які дозволять, без значних фінансових затрат виконати поставлені навчальні завдання та забезпечать якість освіти на всіх етапах.

1. Наказ Міністерства освіти і науки України «Про затвердження Типового переліку засобів навчання та обладнання навчального і загального призначення для кабінетів природничо-математичних предметів загальноосвітніх навчальних закладів» [Електронний ресурс] // №704 від 22 червня 2016 р. - Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1050-16>

2. Проект стандарту вищої освіти України [Електронний ресурс] першого (бакалаврського) рівня вищої освіти, ступеня вищої освіти «Бакалавр», галузі знань 10 «Природничі науки», спеціальності 102 «Хімія». - Режим доступу: <https://mon.gov.ua/ua/osvita/visha-osvita/naukovo-metodichna-rada-ministerstva-osviti-i-nauki-ukrayini/proekti-standartiv-vishoyi-osviti>

ОСОБЛИВОСТІ КУРСУ «БУДОВА РЕЧОВИНИ» ПРИ ПІДГОТОВЦІ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ «ХІМІЯ»

Атаманчук Т.В., Кусяк Н.В.

Житомирський державний університет ім. Івана Франка

Невід'ємною частиною університетських фізико-хімічних дисциплін є теорія будови речовини. Відкриття високотемпературної надпровідності та органічних феромагнетиків, успіхи фізики елементарних частинок, що привели до формулювання стандартної моделі мікросвіту, останні успіхи нанотехнологій – усе це вимагає безупинної зміни характеру і змісту теоретичних курсів, присвячених будові речовини. Перспективним є не лише засвоєння загальних ідей та принципів, але і їх активне застосування.

Крім традиційної мети навчальної дисципліни «Будова речовини», а саме оволодіння головними теоретичними концепціями будови ядра, атома, молекули та вироблення умінь використовувати відомості про будову речовини з її властивостями, на сьогодні важливим завданням є поглиблення знань студентів в області будови речовини, зокрема критичного розуміння реальних можливостей і обмежень сучасних методів моделювання та розрахунку властивостей речовин в залежності від їх агрегатного стану і зовнішніх умов. Оскільки дисципліна охоплює коло питань, пов'язаних із будовою і електронними властивостями атомів і молекул, розрахунками розподілу електронної густини, спрямованих на передбачення властивостей молекулярних систем, і в першу чергу, їх реакційної здатності та її модифікації при введенні функціональних груп, доцільним є розгляд різних видів спектроскопії (електронної, коливальної, обертальної і радіоспектроскопії), уявлення про використання теорії симетрії при розгляді будови молекул і визначення їх реакційної здатності. Ознайомлення студентів в рамках даної дисципліни з сучасними методами фізико-математичного моделювання твердотільних і гетерогенних процесів істотно розширить їх можливості у подальшій науковій роботі.

ФОРМУВАННЯ ПРИЧИННО-НАСЛІДКОВИХ ЗВ'ЯЗКІВ З ХІМІЇ

Бардадим О.В.

Смілянська ЗОШ I-III ступенів № 6, bardadym_oleh@ukr.net

Все своє життя людина прагне оволодіти логічним мисленням. Важливе воно тим, що виставляє на перше місце не знання, а вміння мислити, розвиває навички аналітичного та критичного мислення, розширює межі пізнання, дає можливість відкривати щось нове через певні форми і методи мислення.

Основними факторами, які впливають негативно на розвиток логічного мислення – це: низький рівень читання літератури, цифрове слабоумство, заучування матеріалу, шаблонне мислення та вплив парадигми постмодерна, що як наслідок породжує: хибні логічні зв'язки, що призводить до помилкових висновків та виникненню стереотипів і логічних парадоксів. Саме логічне мислення сприяє обробці одержуваних людиною даних від навколишньої дійсності, побудови суджень й умовиводів, формуванні висновків і рішень. Будь-яке явище в матеріальному світі має свою причину, своє реальне підґрунтя. Причина передбачає дію і виникає в певних умовах, які можуть заважати або сприяти появі наслідку. Причинний зв'язок виникає в певних умовах. Умови самі виникають як наслідок певних явищ і самі стають причинами явищ. Знайти причину – це означає в багатьох випадках підпорядкувати собі явище, отримати можливість керувати ним [1].

Пріоритетним напрямом, який має бути при вивченні природничих наук – це розвиток, логічної пам'яті, який базується на розумінні, передбаченні, осмисленні інформації, тобто на свідомому засвоєнні матеріалу, що ґрунтується на узагальнених і систематизованих асоціаціях, що відображають найбільш важливі і суттєві сторони та відношення об'єктів. Перевага логічної пам'яті в тому, що часто матеріал запам'ятовується на все життя, в той час як при механічному заучуванні може швидко забуватися, якщо припиняється систематична практика. Німецький психолог Г.Еббінгауз [2] провів дослід, який показав наступні результати: «Для заучування 36 безглузвих складів потрібно в середньому 55 повторень, в той час як для заучування віршованого тексту з 36-40 слів – 6-7 повторень». Для реалізації логічної пам'яті необхідно використати декілька стратегій розвитку: усвідомлення матеріалу і переведення його у сферу розуміння з абстрактного у концептуальне поняття (Що саме я вивчаю? Чому я це вивчаю? Що являє собою матеріал?), пошук взаємозв'язків (розвиток довгострокової пам'яті), пізнання суті (розглядання поняття з різних сторін, через вивчення історії предмета, взаємозв'язку його із життям, емоційним складником, наповненням ознаками предмету), виокремлення суті з тексту (переказ своїми словами) та рефлексія. За навчальною програмою з хімії для 10-11 класів висувається вимога до учнів в оволодінні науковим мисленням, вмінням встановлювати зв'язки між явищами. Форма питання «чому» і вимагає використання принципу причинно-наслідкового зв'язку, відповідаючи на запитання: як це сталося (при нагріванні води виділяється пар), з чого складається (водень і кисень, з'єднуючись, утворюють воду), яку форму приймає (стілець – це щось для сидіння, зроблене з природного матеріалу і має спинку) або для чого призначене (завдання вакцини – запобігти хворобі) [3].

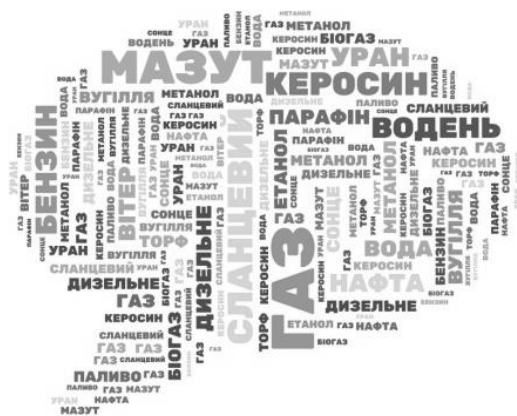
Д. Юм [4] виділяє три критерії причинного зв'язку: суміжне – поява передбачуваної причини і наслідку в просторі і часі; тимчасове – впорядкування подій, при якому передбачувана причина передує наслідку; коваріація – передбачуваної причини і наслідку: щоразу, коли змінюється одне, буде змінюватися й інше.

Знання про причини отримується двома основними шляхами: за допомогою сприйняття (каузального досвіду) і умовиводів (опосередкованих висновків про причинності за допомогою дедуктивного методу на основі не каузальної інформації). Казуальне (причинно-наслідкове) мислення важливе, оскільки займає центральне місце як у науці (встановлення закономірності), так і в житті (побудові планів на майбутнє; оцінювання інформації, умов, чинників, факторів, які можуть впливати на результати). З точки зору навчання – це дуже корисно, так як допомагає не робити однакових помилок в схожих ситуаціях, дає визначення

причини, виходячи з того, наскільки іншими могли б бути наслідки. Наприклад, у 2012 році в Мексиканській затоці сталася нафтова пожежа. Підберіть речовини, якими можна було б загасити пожежу. Такого роду завдання передбачає представлення альтернативного ходу подій, який міг би привести до кращого результату.

На нашу думку найбільш ефективно використовувати причинно-наслідкові зв'язки при технології проблемного навчання, оскільки: стимулюють до пошуку нових знань; розвитку інтелекту і творчих здібностей учнів; формують міцні знання; підвищують мотивацію розкривають протиріччя. Наприклад, вивчаючи тему «Вугілля» вчитель дає учням проблемне запитання: «Чому пише олівець». Якщо учні мають базові уявлення про будову атома Карбону, то вони повинні встановити зв'язок між причиною та наслідком.

В міру вивчення будь-якого предмета, дії або явища учнями виявляється причинно-наслідковий зв'язок. Приклади з історії, хімії, фізики, пов'язані з подібними діями, знайти досить легко. Будь-яка взаємодія органічних або неорганічних речовин, що вивчається на уроках, передбачає не тільки складання хімічних реакцій, а й ознак її протікання. Наприклад, при розкладанні гідроген пероксиду відбувається виділення кисню. Це і є причиною загоряння тліючої скіпки, якщо її внести в колбу. Наприклад, якщо роздати учням картки (див. мал.1) і дати завдання: «Що об'єднує всі написані слова».



Мал. 1. Інтерактивна вправа «хмара слів»

Завдання даної інтерактивної вправи полягає у тому, щоб учні знайшли спільну ознаку (причину), що об'єднує всі слова.

Хімічний експеримент. Створити проблемну ситуацію в якій хімічний експеримент буде джерелом знань.

Дослід. Парафіновий мотор

Реактиви та обладнання: свічка, спиця, склянки (2 шт.), сірники, спиртівка

Методика виконання

Розжарити на спиртівці спицю й увіткнути у свічку. Це буде вісь двигуна. Покласти свічку зі спицею на край двох склянок і врівноважити їх. Запалити свічку з обох кінців.

Запитання: «Чому свічка рухається?»

Ігрові ситуації (див. табл. 1) сприяють розвитку пізнавальних інтересів, підвищують мотивацію, встановлюють зв'язок теорії та практики.

Таблиця. 1 Розвиток причинно-наслідкових вмінь

Ігрові ситуації	Приклад
Гра «Чому це сталося?» Необхідно використовувати як звичайні, так і найнеймовірніші пояснення ситуацій	Чому булькає болото? Чому бензин не можна гасити водою?
Гра «Що може статися, якщо ...» Розвиває імплікативне мислення	Якщо олію налити у воду, то....
Гра «Продовж речення»	Веселка утворюється, бо...
Гра «Знайди зв'язок» Запропонуйте учням знайти зв'язок між двома пропозиціями, на перший погляд не мають нічого спільного.	Поясніть, як все відбувалося. Людина випила каву. Людина не могла довгий час заснути
Гра «Неймовірні фантазії»	Що станеться, якщо розстануть всі льодовики
Гра «Розуміння призначення»	Навіщо людина добуває золото?
Гра «Склад предметів і явищ»	З яких хімічних елементів складається мобільний телефон?
Гра «Чому це сталося?» Запропонуйте учням назвати якомога більше причин для наступних ситуацій.	Які речовини прискорюють серцебиття? Як очистити воду?
Гра «Пригадай слова» Ведучий зачитує пари слів, пов'язані загальним змістом. Для цієї гри потрібні двоє: ведучий і учасник. Для початку ведучий зачитує всі слова попарно і гравець повинен їх запам'ятати. Потім ведучий читає одне зі слів у парі, а учасник повинен назвати друге слово.	Лід-вода, карбон-вугілля, (пари слів можна і потрібно ускладнювати в міру розвитку навичків).
Гра «Зайве слово» Ведучий повинен скласти зв'язку з трьох слів, в якій буде одне зайве. Вправу можна ускладнювати: в цьому випадку зв'язок не повинна бути настільки очевидною. У даній вправі вітається творчий процес, тобто правильного варіанту може і не бути.	Для цієї гри також знадобиться дві людини: ведучий і гравець. Менделєєв-нафта-ракета, метан-етан-біплан, натрій-цинк-сульфур, вуглеводи-білки-натрій.
Вправа «Вільний переказ» Прочитайте наступний текст один раз (або попросіть, щоб вам його хто-небудь прочитав вголос). Потім запишіть його зміст. Можете скорочувати його, головне, щоб при цьому не губився сенс»	Він має найвищу твердість і теплопровідність будь-якого природного матеріалу, що робить його надзвичайно корисним у великих промислових областях, таких як інструменти для різання та полірування. Природні алмази надзвичайно рідкісні і формуються у мантії Землі. В останні роки стало можливим виробництво синтетичних алмазів.

Отже, для розвитку логічної пам'яті найбільш важливим є пошук взаємозв'язків; причини підвищують ймовірність певних подій вони роблять можливими відповідні наслідки та розвивають пізнавальну діяльність.

1.Виноградов С. Н. Логика. Учебник для средней школы / С. Н. Виноградов, А. Ф. Кузьмин . – М.: Учпедгиз, 1954. – С. 128-132

2.Г. Эббингауз. Кривая забывания [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://theoryandpractice.ru/posts/10351-krivaya-zabyvaniya>

3.Клейнберг С. Почему. Руководство по поиску причин и принятию решений / С. Клейнберг — М.:Манн, Иванов и Фербер (МИФ), 2017. – С.8-15

4.Основные идеи философии Д. Юма [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://filosof.historic.ru/books/item/f00/s00/z0000005/st068.shtml>

ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ ОСВІТНІЙ ПРОЕКТ «ЕКОЛОГІЧНА ІНСПЕКЦІЯ»: ДОСЛІДНИЦЬКА ДІЯЛЬНІСТЬ ЯК ШЛЯХ ДО ПОПУЛЯРИЗАЦІЇ ПРИРОДНИЧОГО НАПРЯМУ В ПРОФЕСІЙНІЙ ОРІЄНТАЦІЇ ШКОЛЯРІВ

Бей І.М.^{1,2}, Толстов О.Л.^{1,2}, Буткевич А.М.¹, Хлюпа І.О.¹, Пещеріна Т.В.¹

¹Національний центр «Мала академія наук України», nvv@man.gov.ua

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, tolstov@nas.gov.ua

Останнім часом спостерігаємо згасання інтересу молоді до вивчення природничих наук. Це можна простежити за зменшенням частки абітурієнтів, які обирають природничі та суміжні спеціальності, в університетах порівняно з гуманітарними та економічними напрямами [1]. Така ситуація не може не викликати занепокоєння, адже гармонійний розвиток суспільства, в тому числі з точки зору розвитку економіки держави, неможливий без балансу «сил». Порушення сталого оновлення кадрів неминуче призведе до кризи як в науці, освіті, так і в промисловій галузі. Серед можливих причин такої ситуації, в Україні, виділимо декілька основних. Звісно, слід визнати погіршення іміджу професій, так чи інакше пов'язаних із базовими природничими науками на фоні сформованої в нашому суспільстві привабливості професій, що належать до юридичної, економічної, ІТ- та медійної галузей.

Однак не останню роль у зменшенні кількості студентів на природничих чи технічних факультетах відіграє слабе забезпечення матеріальної бази для вивчення фізики, хімії, біології в закладах середньої освіти. У більшості шкіл відсутні реактиви, посуд та обладнання, необхідні для проведення експериментальних робіт навіть передбачених навчальною програмою. Через це вивчення цих базових предметів зводиться виключно до теоретичної підготовки, у кращому випадку діти «опановують» предмет, переглядаючи відповідні навчальні відеоматеріали з Інтернет-мережі. Відсутність безпосереднього спостереження законів та явищ з природничих дисциплін, що, власне, і забезпечується проведенням відповідних експериментальних робіт власноруч, ускладнює засвоєння навчального матеріалу, перетворює ці дисципліни в надскладні, а, отже, й нецікаві. Крім того, для формування саме того рівня зацікавленості предметом, який забезпечить бажання пов'язати з ним і свою професійну діяльність, можливостей лише шкільної програми недостатньо.

Не менш вагомим чинником, порівняно з вищезазначеними, є недосконала (або повністю відсутня) система профорієнтації, адже часом школярі не мають уявлення, в яких конкретно професіях, окрім вчителювання в школі чи викладання у закладах вищої освіти

відповідної дисципліни, зможуть реалізувати себе ті, хто захоплюється фізикою, хімією чи біологією. Одним з можливих шляхів стимулювання та зацікавлення учнів до вивчення природничих дисциплін для формування підґрунтя своєї подальшої професійної орієнтації є розвиток позашкільної освіти з природничих напрямів. Перевагою такого підходу є охоплення в першу чергу цільової групи – учнів середніх шкіл, які мають хоча б мінімальний рівень мотивації до поглиблення своїх знань з цих предметів, а також зацікавленні в отриманні практичних навичок та вмінь.

Національний центр «Мала академія наук України» розробив і успішно впровадив декілька освітніх програм. Зокрема, за підтримки всесвітньо відомої корпорації Dow Chemicals [2], яка є однією з провідних виробників хімічної продукції у світі, було започатковано Всеукраїнський освітній проект з моніторингу екологічного стану України



«Екологічна інспекція» для учнів 8-11 класів закладів загальної середньої освіти. У рамках проекту було створено мобільну дослідницьку лабораторію, оснащену необхідними засобами якісного та кількісного експрес-контролю об'єктів довкілля. Отже, дослідження можуть бути виконані за межами спеціалізованих хімічних лабораторій, в реальних умовах – у шкільних класних аудиторіях, непідготовлених приміщеннях, безпосередньо на природі.

Передусім цей проект покликаний привернути увагу молоді до проблем довкілля і головною місією проекту є формування екологічної культури дітей на основі проведення досліджень екологічної ситуації в регіонах України. Водночас, не менш вагомою складовою вказаного проекту є саме освітня – популяризація вивчення хімії та суміжних наук шляхом залучення школярів до Всеукраїнського проекту «Екологічна інспекція» з дослідження стану навколишнього середовища, в якому учні через проведення власноруч експериментів, вивчення реальних об'єктів здобувають знання про хімічні явища, основи хімічного аналізу й водночас отримують уявлення про практичне застосування «багатогранної» хімії в реальних умовах.

Об'єктами дослідження в межах цього проекту є повітря, вода (в першу чергу з природних водойм) та ґрунт. Проект передбачає визначення основних показників якості води (загальна жорсткість, вміст окремих елементів і речовин, показник окиснення тощо), визначення складу повітря та вмісту в ньому окремих газів-забруднювачів, вивчення ґрунтів (визначення типу ґрунту, вміст гумусу тощо). Під час роботи за програмою проекту учні отримують навички роботи з сучасним аналітичним обладнанням, хімічним посудом, лабораторним приладдям, знайомляться з теоретичним підґрунтям та опановують практичні методи аналітичної хімії (якісний та кількісний аналіз, експрес-аналіз), а також напівавтоматичні інструментальні методи дослідження (фотометрія, рН- та кондуктометрія, рефрактометрія, гравіметрія тощо).

Головним принципом реалізації цього проекту є доступність участі в ньому для всіх бажаючих. Єдиною вимогою успішного виконання дослідницької частини проекту є елементарна база знань з хімії – основні уявлення про хімічні елементи, будову речовини і хімічні реакції, а також про основні класи хімічних сполук. Саме тому цільовою групою в даному проекті є учні 8-11 класів закладів загальної середньої освіти. Долучитися до роботи в рамках проекту можна як організованими групами (класи, групи школярів, які навчаються в закладах позашкільної освіти тощо), так і за індивідуальними заявками. Навчання в рамках проекту проводиться на базі навчальної дослідницької лабораторії ExLab НЦ «Мала академія наук України» (м. Київ) [3] або на «виїзних» заняттях, коли мобільна лабораторія проекту «Екологічна інспекція» приймає запрошення від регіональних закладів освіти.



За час існування проекту (з літа 2018 р.) до нього вже було залучено більше 300 школярів з різних областей України. У рамках проекту було проведено літню хіміко-біологічну школу МАН, участь у якій взяли переможці етапів Всеукраїнського конкурсу-захисту учнівських робіт із різних регіонів України; запрошено учнів київських шкіл та членів Луганського обласного відділення МАН. На запрошення Львівського міського та Івано-Франківських міського та обласного відділень МАН куратори та викладачі проекту «Екологічна інспекція» з робочим візитом відвідали Львів, Івано-Франківськ та с. Поляниця Івано-Франківської області, де зустрілися з учнями відповідних регіональних відділень і провели декілька занять з екологічної хімії. Під час спільної роботи учні навчилися експериментально визначати якість повітря за показниками вмісту кисню та вуглекислого газу, вимірювати загальний вміст солей, жорсткість, вміст органічних сполук у воді з водогонів та природних джерел – свердловин, річок та озер, опанували методи «польового» експрес-аналізу наслідків діяльності людини, а саме способи дослідження природних об'єктів на вміст штучних забруднювачів – важких металів та добрив, джерелами яких можуть бути безвідповідальні промислові та сільськогосподарські підприємства.

Наразі Всеукраїнський проект «Екологічна інспекція» триває та чекає на наступних юних дослідників, які бажають долучитися до проекту, навчитися секретам дослідження стану довкілля та перевірити «здоров'я» рідного для себе куточка України.

Але на цьому викладачі природничого напрямку НЦ «Мала академія наук України» не збираються зупинятися. Незабаром на талановиту учнівську молодь чекає продовження проекту «Екологічна інспекція», в якому учні зосередяться на дослідженні такого класу матеріалів як полімери, зокрема в контексті впливу цих «незамінних супутників сучасності» на навколишнє середовище та створення нових екологічно безпечних полімерних матеріалів.



НАДІЙНЕ ПАРТНЕРСТВО ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ОСВІТИТА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ

1. Обсяг державного замовлення на підготовку здобувачів вищої освіти у 2018 році: <https://mon.gov.ua/ua/osvita/visha-osvita/vstupna-kampaniya-2018/derzhavne-zamovlennya-2018/konkursna-komisiya-mon-z-vidboru-vikonavciv-derzhavnogo-zamovlennya>
2. Офіційна Web-сторінка корпорації Dow Chemicals в Україні: <https://ua.dow.com/uk-ua>
3. Офіційний сайт навчальної дослідницької лабораторії ExLab НЦ «Мала академія наук України»: <http://exlab.com.ua>

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНО-ОРІЄНТОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ СТУДЕНТІВ-ХІМІКІВ У ЗАКЛАДАХ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Бойчук І.Д. Ярошенко М.А.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, marinaguitara@gmail.com

У сучасному світі дуже цінується висококваліфікований спеціаліст, який володіє багатьма методиками вирішення різних питань. Тож доцільно у майбутнього хіміка сформувати експериментальні вміння, які в подальшому будуть сприяти формуванню високого рівня професійної компетентності.

Експериментальні вміння, як вважає Анічкіна О.В. – це «здатність виконувати навчальний хімічний експеримент у всіх його видах, з дотриманням усіх існуючих вимог, на основі знань хімічної теорії та навичок виконання операції хімічного експерименту.»[1]

На думку Машкіної Л.А. «...особистісно орієнтоване навчання – це таке навчання, центром якого є особистість, самобутність, самоцінність, де суб'єктний досвід кожного спочатку розкривається, а потім узгоджується зі змістом освіти»[2]

Особистісно орієнтоване навчання у вищій школі ґрунтується на певних принципах:

- пріоритет індивідуальності, самоцінності студента, який є суб'єктом навчального процесу;
- співвіднесення освітніх технологій на всіх рівнях освіти із закономірностями професійного становлення особистості;
- визначення змісту освіти рівнем розвитку сучасних соціальних, інформаційних, виробничих технологій і майбутньої професійної діяльності;
- випереджальний характер освіти, що забезпечує формування професійної компетентності майбутнього фахівця;
- визначення дієвості освітнього закладу організацією навчального середовища;
- врахування індивідуального досвіду студента, його потреби в самореалізації, самовизначенні, саморозвитку. [3]

Головними завданнями індивідуально-орієнтованого навчання є: розкриття пізнавальних можливостей студента, розвиток його індивідуальних пізнавальних здібностей та допомога йому в самопізнанні, самореалізації.

Учіння є важливою індивідуальною діяльністю окремого студента, де і реалізується здобутий ним досвід. Тому роль навчання полягає в тому, щоб знайти особливості досвіду кожного студента, збагатити його науковим змістом і створити всі умови для розвитку індивідуальності. Тому саме принцип суб'єктивності освіти є джерелом технології індивідуально-особистісного навчання і має реалізуватися через такі дидактичні вимоги:

- навчальний матеріал, а саме його подача повинна забезпечити виявлення змісту суб'єктного досвіду студента;
- постійне узгодження знань студента із новими науковими знаннями;
- активне стимулювання студента до самоосвіти та самореалізації;
- забезпечення контролю і оцінки не лише результату, а і самого процесу учіння.[3]

Тепер розглянемо конкретно, які аспекти включає в себе індивідуально-орієнтоване навчання при формуванні експериментальних умінь. Ось основні із них:

- використання різних методів і форм організації навчальної діяльності, що дозволять розкрити попередній досвід студентів і спрямувати його на оволодіння експериментальними вміннями;
- створення аспектів зацікавленості студентів у проведенні експерименту і тим самим розвинути у них цей досвід;
- використання різних завдань з можливістю обрати свій шлях вирішення заданої проблеми;
- використання різного дидактичного матеріалу;

- заохочення студента до особистого знаходження вирішення проблеми при проведенні експерименту;
- оцінювання успіхів студента не лише за кінцевим результатом, а й у процесі його досягнення.

Основними і найбільш важливими умовами індивідуально особистісного розвитку у студента експериментальних умінь є:

- розробка предметного змісту, технологій його використання у навчальному процесі (тобто студент матиме вибір різних завдань, дослідів та експериментів для виконання);
- виявлення ставлення студента до навчання, аналіз використаних ним різноманітних способів розв'язку завдань, проведення експерименту чи дослідження, етапи його проведення і вирішення проблем при виконанні;
- створення індивідуальних програм для досягнення формування у студентів експериментальних умінь;
- заохочення студента до саморозвитку і потреби покращувати свої уміння та навички.

Отже, за допомогою індивідуально-орієнтованого навчання експериментальні вміння можна розвинути шляхом запровадження різних задач, дослідів та експериментів, які стимулюватимуть самостійну діяльність студента та покращуватимуть попередньо здобутий досвід.

1. Анічкіна О.В. Формування вмінь проведення хімічного експерименту в школі майбутніми вчителями природничих дисциплін. Дис. на здобуття наукового ступеня кандидата пед. наук: Житомир 2016.

2. Машкіна Л.А. Теоретичні засади особистісно-орієнтованого навчання у вищій школі/ Л.А. Машкіна // Педагогіка формування творчої особистості у вищій і загальноосвітній школах. – 2013. – Вип.28. – С. 535-540.

3. Якиманская И.С. Разработка технологии личностно-ориентированного обучения / И.С. Якиманская // Вопросы психологии. – 1995. – №2. – С. С.31-34.

АСПЕКТИ ВИКЛАДАННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В СУЧАСНИХ УМОВАХ

Бризицька О.А., Боряк Л.І.

Національний фармацевтичний університет,

orgchem@nuph.edu.ua

Ми живемо в час інформаційної цивілізації, коли обсяг наукових знань та об'єм інформації за рік суттєво збільшується. За умов зростання відкритості держави гостро постає питання підготовки конкурентно спроможних фахівців [1]. Саме тому одним із завдань викладача - сформував для студента алгоритм, за яким він може якісно засвоїти необхідний об'єм нової інформації.

Органічна хімія відноситься до «молекулярних наук» де молекула, як основа, і в основі процесу навчання стоїть завдання навчити студента самостійно опановувати знання. Викладання органічної хімії у ВНЗ фармацевтичного профілю -високомотивоване, оскільки 85% лікарських засобів мають субстанції органічного походження. Як і кожна наука органічна хімія має свої об'єкти навчання: класи органічних сполук.

Оскільки, важливий саме результат навчання, то в процесі його досягнення необхідно використовувати як різноманітні форми та методи подачі матеріалу так і його контролю [2].

Класична форма подачі матеріалу – лекція не втрачає своєї актуальності. Проте, тенденція до скорочення лекційних годин, зумовила необхідність створення комплексу дистанційних лекцій [3], в яких у повному обсязі представлений матеріал з предмету (це можуть бути слайди із звуковим супроводом або відеолекції). Такий підхід дає змогу студентам які не відвідували лекцій, або не засвоїли матеріал, має змогу звернутись до

пояснень з будь якої теми передбаченої календарним планом, або до тем, які винесено на самостійне опрацювання.

Достатньо велика кількість дисциплін в учбовому плані (і часто слабка базова хімічна підготовка [4]) сприяє тому, що кількість часу який студент повинен витратити на підготовку до кожного з предметів зазвичай перебільшує його психофізичні можливості. Таким чином не завжди спостерігається належна підготовка студентів до занять з органічної хімії. Для того щоб не перервати логічний ланцюжок засвоєння матеріалу постає завдання: з одного боку потрібно підвищити мотивацію студентів з позааудиторної підготовки, а з іншого – створити умови (для невстигаючих студентів) для засвоєння матеріалу безпосередньо під час практичного заняття (аудиторна самостійна робота).

Систематичне опитування кожного студента на початку заняття «вхідний контроль» не тільки дозволяє виявити рівень знань кожного з них, а є мотиваційним фактором підготовки студента з предмету. Форми контролю можуть бути представлені у вигляді: письмового диктанту, бліц опитування (з місця), опитування біля дошки, карткового контролю. З огляду на різноманітний контингент студентів, які відрізняються рівнем філологічної підготовки (іноземні студенти) пропонується та чи інша форма контролю (для іноземних студентів найоптимальніше проводити картковий контроль).

З огляду на наявний рівень засвоєння теми академічною групою корегується подальший план проведення заняття, так у разі недостатньої підготовки студентів необхідно їх спрямувати до самостійного опрацювання ключових питань теми заняття. Для цього розроблені білети з аудиторної самостійної роботи індивідуально для кожного студента, крім того в процесі виконання цих завдань студент має змогу одержати пояснення у викладача при складності сприйняття матеріалу.

В разі належного рівня підготовки можна застосовувати творчі види діяльності: вирішення проблемного завдання невеликими групами, розв'язання хімічних кросвордів, розв'язання схем перетворень, що дає змогу об'єднати весь вивчений матеріал з дисципліни та відслідкувати взаємозв'язок між класами органічних сполук.

Важливу роль для закріплення теоретичних знань має виконання лабораторного практикуму. Хорошу базу для вивчення фармацевтичної хімії формує органічний синтез, рекомендується виконувати не менш ніж 6 синтезів на пртязі курсу дисципліни (для учбових закладів фармацевтичного профілю).

Підсумовуючи вищесказане необхідно зазначити, що якими б різноманітними не були форми подачі матеріалу та види контролю, для якісного навчального процесу лишається актуальним дотримання певних умов: достатня кількість годин та оптимальне наповнення груп для належного засвоєння дисципліни.

1. Липов В. Комплементарна зумовленість інституціональних систем і реформування вищої освіти в Україні / В.Липов // Вища школа. – Київ, 2018 – № 4 (165). – С. 23-46.

2. Шемчук Л.А. та ін. Органічна хімія. Методичні рекомендації для викладачів / за ред. Л.А. Шемчука. – Х.: НФаУ, 2019 – 24с.

3. Титомир Л. Інноваційні моделі діяльності мега-університетів у сучасній парадигмі освіти / Л. Титомир // Вища школа. – Київ, 2018 – № 5-6 – (167). – С. 43-57.

4. Завдання і перспективи навчання хімії у профільній школі: Матеріали наукової інтернет-конференції // За редакцією Н.І. Шиян. – Полтава: п.п. Шевченко Р.В. 2011. – 176с.

ЕКОЛОГІЧНІ ЦІННОСТІ У СТРУКТУРІ ШКІЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

Василевська Г.О.¹, Василевський О.В.²

¹ Кременська школа-гімназія, anatkaz123@gmail.com

² Луганський національний університет імені Тараса Шевченка

Серед сьогоденних життєвих цінностей особистості пріоритетними все частіше визначаються екологічні. Ми можемо захоплюватися естетичними цінностями, але людство все більше усвідомлює, що без елементарних екологічних цінностей (чистого повітря, питної води, продуктів харчування) воно не зможе існувати. Серед глобальних проблем на перший план усе частіше виходить екологічна; вона становить основу життєдіяльності суспільства і визначає домінуючі компоненти в новій шкалі цінностей.

Вирішальна роль у формуванні екологічних цінностей школярів повинна відводитись саме хімічній освіті, оскільки в основі будь-яких процесів, які відбуваються в екосистемі і організмі, лежать хімічні реакції, що слід враховувати при оцінці впливу людини на конкретні екосистеми і біосферу в цілому. Шкільна хімічна освіта покликана формувати знання про закони природи і вміння використовувати їх в інтересах людини та довкілля, знайомити з хімічною формою життя та розкривати взаємозв'язок з іншими формами життя, пояснювати причини порушення природної рівноваги і погіршення якісних параметрів навколишнього середовища у зв'язку з практичною діяльністю людини, вказувати межі критичних навантажень на біосферу, за якими починаються процеси руйнування.

Екологічно зорієнтована хімічна освіта здатна до так потрібної сьогодні трансформації від традиційного прагнення озброїти людину новими операційними можливостями у справі «підкорення природи» до формування людини, здатної адекватно орієнтуватися в реаліях, що склалися, й робити правильний вибір. А враховуючи, що екологічна криза за своєю суттю носить світоглядний, духовно-моральний характер, то вихід із даної кризи слід пов'язувати, насамперед, з викоріненням із свідомості сучасної молоді уявлень про безмірні багатства природи і про людину як її підкорювача, під впливом яких у неї формується сприйняття природи лише як утилітарної цінності.

Культивування нової системи екологічних цінностей на рівні свідомості особистості, перебудова людського мислення повинні випереджати, передувати безпосереднім контактам людей з навколишнім середовищем, причому успіх досягається лише тоді, коли головною спонукою стає усвідомлення життєвої необхідності освоєння екокультурних цінностей. Таким чином, формування особистості школяра як суб'єкта культури, по суті, починається з моменту фіксації ним проблеми цінності. Зокрема, категорія цінності є необхідною передумовою розуміння сутності природи, її духовних вимірів, а також перетворюється на чинник осмислення власної поведінки в межах загальнолюдських ціннісних орієнтирів щодо природи.

Людину, наділену екологічними цінностями, відрізняє вміння досягати гармонії не тільки із зовнішнім, але й зі своїм внутрішнім світом. Тому сутність екоетичного виховання школярів у процесі хімічної освіти ми вбачаємо в розвитку особистості як суб'єкта культури (інтелектуальної, чуттєвої, етичної) у взаємовідносинах з природою, іншими людьми шляхом рефлексії свого внутрішнього світу. З цих позицій смислове значення екології і хімії не вичерпується лише спеціальними предметними знаннями, а розуміється як синтез знань (природничих, технічних, гуманітарних) і досвіду взаємодії людини з природним і соціальним середовищем.

МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ ЗАСОБАМИ РОЗВ'ЯЗУВАНЬ ЗАДАЧ З ТЕМИ «МЕТАЛІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ» У ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОМУ НАВЧАЛЬНОМУ ЗАКЛАДІ

Ващук О.О.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Середня освіта України на сучасному етапі її розвитку характеризується переорієнтацією зі знаннєвої парадигми на компетентнісну, ґрунтується на діяльнісному й особистісному підходах. Актуальним стає розвиток творчого потенціалу школярів, опанування ними способів самореалізації у дослідницькій діяльності. Нині, в умовах динамічного розвитку суспільства, виходу на нові рівні пізнання природи особливого значення набуває ініціативність молоді, її прагнення виявляти новизну, активно досліджувати складність мінливого світу, а також створювати нові оригінальні стратегії діяльності, тобто діяти творчо. Значний потенціал для розвитку творчих здібностей учнів закладений у дослідницькій діяльності.

Разом з тим процес формування експериментальних умінь, як правило, носить в основному безсистемний і стихійний характер. Хімічний експеримент мало представлений на уроках хімії. В основному він має ілюстративний, а не проблемний характер, не передбачає часткового пошуку і, отже, не розвиває пізнавальну активність учнів. У результаті засвоєння цих умінь має формальний, а не усвідомлений, дієвий характер. Незважаючи на досягнення в галузі хімічної освіти, зміни її цілей і змісту, спостерігається пасивність учнів під час засвоєння навчального матеріалу, зниження пізнавальної активності та самостійності школярів, що призводить до погіршення якості освіти загалом і формування дослідницької діяльності зокрема [5]. Водночас навчання хімії має великий потенціал для розвитку експериментальних умінь учнів і вимагає вироблення наукових підходів до забезпечення умов ефективної дослідницької діяльності школярів.

Основні проблеми методики формування експериментальних умінь засобами розв'язування задач розкриті в дослідженнях багатьох педагогів, методистів-хіміків (Н.М.Буринської, Л.П.Величко, М.П.Гузика, О.С. Зайцева, М.В.Зуєвої, Н.І. Лукашової, О.О. Макарені, О.С. Максимова, Є.Є. Мінченкова, В.Ф. Паламарчук, З.М.М. Савчин).

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, проаналізовано теорію та практику формування в учнів експериментальних умінь засобами розв'язування задач з теми «Металічні елементи та їх сполуки», визначено об'єкт, предмет, мету, завдання та методи дослідження, сформульовано гіпотезу, розкрито наукову новизну, теоретичне і практичне значення роботи, наведено відомості про апробацію.

У першому розділі «Хімічний експеримент у загальноосвітньому навчальному закладі» розглянуто поняття хімічного експерименту як важливої умови активізації пізнавальної діяльності учнів, виховання зацікавленості до предмета, формування світогляду, а також уяви про практичне застосування хімічних знань; проаналізовано три основні функції хімічного експерименту: пізнавальну – для засвоєння основ хімії, вирішення практичних проблем, виявлення значення хімії в сучасному житті; виховну – для формування матеріального світогляду, впевненості, ідейної необхідності праці; розвиваючу – для накопичення і поглиблення загальнонаукових і практичних вмінь і навичок та форми проведення хімічного експерименту: а) демонстраційний; б) лабораторні досліді; в) практичні роботи; г) тематичні практикуми; встановлено, що ефективність експерименту залежить від: постановки конкретного завдання і мети, котрі розв'язуються за допомогою досліді, складання раціонального плану спостереження, уміння фіксувати результативність спостережень, уміння аналізувати і узагальнювати отримані результати, наявності і раціонального підбору інструментів і засобів, за допомогою котрих учитель стимулює і керує спостереженнями учнів [1].

Особлива увага в роботі приділяється експериментальним задачам. На відміну від лабораторних дослідів і практичних робіт експериментальні задачі учні розв'язують

самостійно, без додаткових інструкцій вчителя. За своїм змістом експериментальні задачі можуть бути: а) на спостереження та пояснення явищ; б) на добування розчинів; в) на проведення характерних реакцій; г) на розпізнавання речовин. Експериментальні задачі з хімії можна розв'язати методами: аналітико-синтетичним, гіпотез, і проб. Але здебільшого експериментальні задачі з хімії розв'язуються аналітико-синтетичним методом. За таким методом учні спочатку визначають хід розв'язання, дають йому всебічне обґрунтування. Робота над задачею розбивається на окремі етапи, кожний з яких підтверджується рівняннями реакцій. Вибір методу розв'язання задач залежить від наявності в учнів теоретичних знань та практичних умінь. Експериментальні задачі поглиблюють знання з хімії та сприяють розвитку логічного мислення, змушують учнів порівнювати, осмислювати, аналізувати. [5]

Проведений аналіз дидактичної, психологічної та методичної літератури з питання методики формування експериментальних умінь засобами розв'язування задач дає підстави зробити висновок про те, що даному аспекту досліджень в сучасній науці відводиться чільне місце.

У другому розділі «Методика розвитку експериментальних умінь учнів старшої школи у процесі вивчення хімії» висвітлено концептуальні засади, обґрунтовано мету, завдання, розкрито зміст та етапи формування експериментальних умінь, які здійснюються через ряд етапів. Учні на етапах осмислення і засвоєння опановують експеримент як вид діяльності, виконуючи досліди за зразком. При розвитку вміння всі операції, що входять до складу діяльності з проведення експерименту, за винятком визначення мети і висунення гіпотези, виконуються самостійно. Діяльність вчителя полягає у створенні умов для виникнення проблемної ситуації та організації її дозволу учнями. Етапу інтеграції відповідає самостійне складання плану виконання експерименту, узагальнення матеріалу окремих тем в єдине ціле, що з'єднують його на основі внутрішньо - і міжпредметних зв'язків у процесі вирішення проблемних ситуацій з вмістом інших тем і предметів, окремі вміння доводяться до автоматизму, тобто до навичок. [6]

Передумовою успішного формування експериментальних умінь на уроках хімії є застосування індивідуально-диференційованого підходу. Це обумовлено специфікою навчального предмета: в одних учнів засвоєння хімічних знань пов'язано зі значними труднощами, у інших виявляються явно виражені здібності до вивчення цього предмета. У даній ситуації вчителю важливо враховувати як пізнавальні інтереси учнів, так і індивідуальні темпи розвитку. Учні мають право і можливість вибору рівня засвоєння: мінімального, базового і творчого (підвищеного). Здійснюється принцип: «взьми стільки, скільки можеш і хочеш, але не менше обов'язкового». При цьому відносини «вчитель-учень» зазнають глибоких змін: учень все більше стає суб'єктом навчання, а вчитель – консультантом, партнером, між ними встановлюються договірні відносини. [4]

Тексти завдань можуть бути такими:

1 рівень

1. Отримайте з кальцій оксиду кальцій гідроксид. Доведіть за допомогою індикатора, що отримана речовина є лугом.
2. З купрум (II) гідроксиду і хлоридної кислоти отримайте купрум оксид та купрум хлорид.
3. Розпізнайте в пробірках без написів розчини калій гідроксиду, сульфатної кислоти і воду.

2 рівень

1. Доведіть, що кальцій оксид – основний оксид.
2. Отримайте купрум оксид: а) з міді б) з купрум (II) гідроксиду. Доведіть, що купрум оксид – основний оксид.
3. Отримайте кальцій карбонат і виділіть його із суміші (на столі знаходиться розчин кальцій гідроксиду).
4. Отримайте двома способами кальцій сульфат.

5 Отримайте двома способами купрум хлорид і виділіть його із суміші.

3 рівень

1. Виходячи з купрум оксиду, отримайте купрум гідроксид.

2. Здійсніть перетворення за схемою: ферум (III) гідроксид ферум (III) оксид ферум (III) нітрат.

Учням можна запропонувати і такий варіант підвищеної складності: скласти рівняння реакцій, що характеризують амфотерні властивості алюміній гідроксиду і виконати ці реакції практично. У цьому випадку на столи видають різні речовини, з яких учні відбирають потрібні їм для роботи. Потім вони складають рівняння реакцій і проробляють досліди.

В третьому розділі «Експериментальна перевірка запропонованої методики» розглянуто розроблену методику розвитку експериментальних умінь старшокласників у процесі вивчення хімії. Відбір навчального змісту уроків проводився з урахуванням наступних методичних вимог:

- відбір змісту із застосуванням хімічного експерименту;
- взаємодія різних видів хімічного експерименту;
- створення необхідних умов для реалізації дослідницького методу;
- безперервне, поетапне, комплексне введення хімічного експерименту у процес навчання хімії;
- систематичне використання хімічного експерименту впродовж всього навчання хімії.

Розроблена методична система ґрунтується на таких засадах: дотриманні дидактичних принципів; створенні мотивації вивчення предмета; відповідності поставлених цілей навчальним можливостям учнів; створенні цілісного уявлення про систему понять; раціональності в затратах сил та часу учнів [8].

В четвертому розділі «Техніка безпеки під час проведення хімічного експерименту» розглянуто основні умови формування навичків та вмій безпечного поводження з хімічними реактивами та обладнанням [7].

1. Аршанский Е.Я. Организация практических работ // Химия в школе. – 2003. – №3. – с.61–66.

2. Астахов О. І. Методика і техніка хімічного експерименту. Посібник для вчителів /

3. Буринська Н. М. Методика викладання хімії: Теоретичні основи.

4. Вивюрский В.Я. О дифференцированном подходе к формированию экспериментальных умений //Химия в школе. – 1984. – №2. - С.52.

5. Волкова С.А., Пустовит С.О. Формирование экспериментальных умений по химии на основе проблемного обучения // Вестник Калужского университета. – 2009. – №3. – С. 39

6. Грабовий А. К. Методика і техніка демонстраційного хімічного експерименту у загальноосвітніх навчальних закладах. Посібник для вчителів

7. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. / Л.Н. Захаров – Л. : Химия, 1991.

8. Исаев Д.С. Практические работы исследовательского характера по неорганической химии: Учебное пособие для учащихся 8-х классов. / Д.С. Исаев – Тверь: Твер. гос. ун-т, – 2001. - 56 с.

9. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. – К.: Либідь, 2001. – 400 с. 2.

ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МОДУЛЯ «РЕФРАКТОМЕТР» ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ «ColorKit»

Винник О.Ф., Свєчнікова О.М., Сидоренко О.В., Солон І.С.

Харківський національний педагогічний університет ім. Г.С. Сковороди,
kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Головною рушійною силою формування та розвитку компетентностей учнів з хімії є навчально-дослідницька діяльність, спрямована на оволодіння новими знаннями, сучасними науковими методами їх одержання. Пріоритетними урочними формами її організації є розв'язання навчально-дослідницьких задач та проведення лабораторних робіт. позаурочними формами навчання є хімічні практикуми, навчально-дослідницькі проекти, індивідуальні навчально-наукові дослідження, домашній хімічний експеримент. Але школи мають недостатньо обладнання, вимірювальних приладів для шкільного хімічного експерименту, оскільки вони виробляються промисловістю України недостатній кількості, досить дорогі, а їх різноманіття невелике. На кафедрі хімії ХНПУ ім. Г.С.Сковороди розробляється програмно-методичний комплекс SchoolKit, що суттєво розширює пошукові можливості студентів та учнів [1,2]. Найбільш універсальним програмним засобом цього комплексу є ColorKit. Модуль «Рефрактометр» цього програмного засобу дозволяє з достатньо великою точністю проводити комп'ютерні рефрактометричні вимірювання, використовуючи веб-камеру або сканер. На основі цього модуля можуть бути створені як рефрактометри з когерентним світлом (лазером), так і некогерентним.

Принцип дії модулю ґрунтується на відборі пікселів променю лазера (в режимі «лазер») або пікселів межі темне-світле (в режимі «некогерентне джерело» при використанні монохромного світла)/ межі зміни кольору (в режимі «некогерентне джерело» при використанні не монохромного світла). Відбір пікселів променя здійснюється перед входження в рідину, індекс рефракції якої вивчається, та після. Обчислюються коефіцієнти лінійної регресії $y=a+b \cdot x$. Після апроксимації точок визначається кут входження променя в речовину та кут виходу променя із речовини, обчислюються коефіцієнти детермінації (R^2).

Модуль дозволяє виміряти показник заломлення на межі повітря-речовина та проводити рефрактометричні вимірювання з використанням V-призми. При використанні інших оптичних систем індекс рефракції може бути розрахований на основі кутів входження та виходу світла. Для вивчення заломлення світла на межі повітря-речовина з використанням веб-камери та напівпровідникового лазера доцільно використовувати дискові кювети, об'єктив розміщувати таким чином, щоб центр кювети співпадав з центром кадру (рис.1). Це практично повністю компенсує похибки, пов'язані зі спотворенням зображення оптикою. Задня стінка кювети повинна бути білою і гладенькою. Промінь світла повинен ковзати по задній стінці кювети, відбиваючись від неї.

Рівень рідини повинен бути по центру кювети. Промінь повинен входити в рідину в центрі диску. Найбільше табличних даних показників заломлення для світла з довжиною хвилі 589 нм (D – лінія натрію). Але жовті лазери досить дорогі. Якщо вивчаються індекси рефракції з метою встановлення концентрацій речовин, то оптимальним рішенням буде використання зеленого лазера, оскільки він відносно дешевий, а довжина хвилі у нього коротше ніж у червоного, що сприяє підвищенню точності вимірювання.

Принцип дії класичного рефрактометра з V-призмою ґрунтується на проходженні через V-призму променів світла, яка є одночасно і кюветою для рідини (рис.2).

В подальшому такого типу рефрактометр позначено як “VR-рефрактометр”. Показник заломлення рідини в призмі для рефрактометра з V-призмою обчислюється за формулою [2]:

$$n = \sqrt{n_p^2 - \cos \gamma} \cdot \sqrt{n_p^2 - \cos^2 \gamma}$$

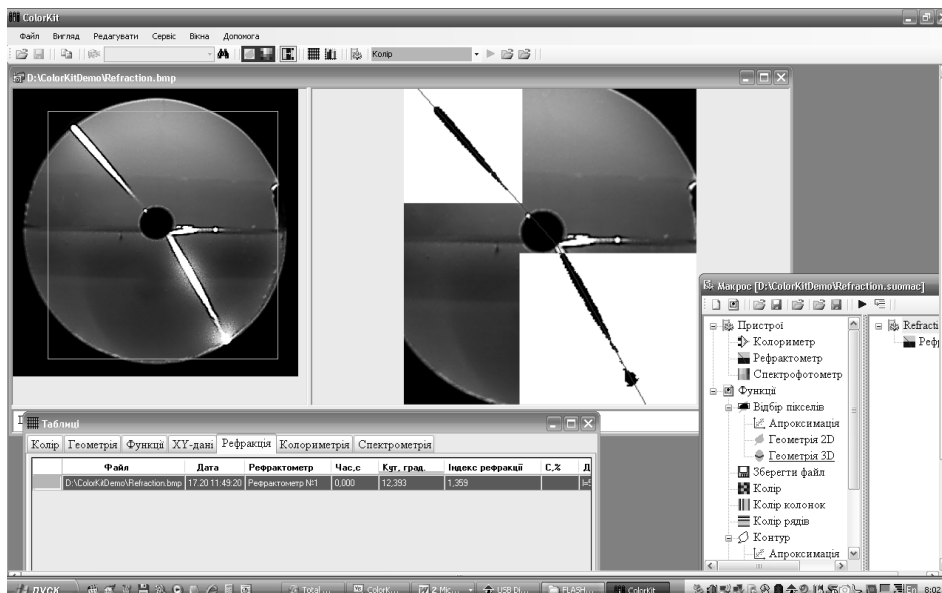


Рис.1. Вимірювання показника заломлення світла на межі повітря-рідина.

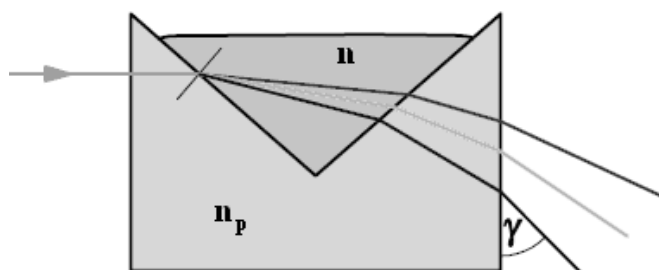


Рис.2. Призма V-рефрактометра.

де n_p – індекс рефракції призми. Подібний тип рефрактометра можна реалізувати і в шкільних умовах, використавши дві призми з кутами 45, 45, 90. Але на практиці такі призми знайти важко. Тому було розроблено спрощені конструкційні рішення.

Модель «VL-рефрактометр» №1 (рис.3). Скляна кювета з рідиною поміщується у водний колоїдний розчин (наприклад колоїдний розчин AgCl).

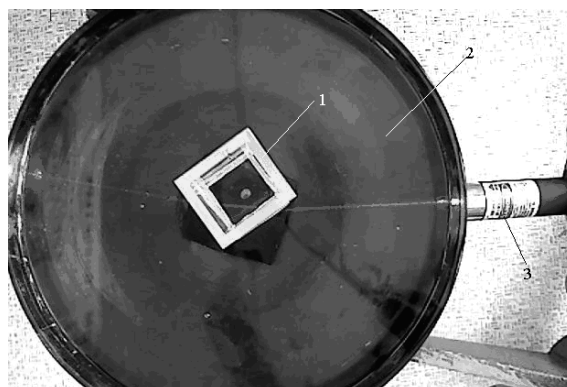


Рис. 3. Модель «VL-рефрактометр» №1:
1 – кювета з рідиною, показник заломлення якої визначається,
2 – кювета з колоїдним розчином, 3 – лазер.

Промінь лазера проходить через колоїдний розчин, стінку кювету, рідину, показник заломлення якої вивчається, виходить через суміжну стінку кювети і знову попадає в колоїдний розчин. Фотокамера розміщується зверху над кюветою. В подальшому такого типу рефрактометр позначено як «VL-рефрактометр».

Модель «VL-рефрактометр» №2 (рис.4). Склеюється два кварцових скла під кутом 45 (скло може бути звичайним або органічним).

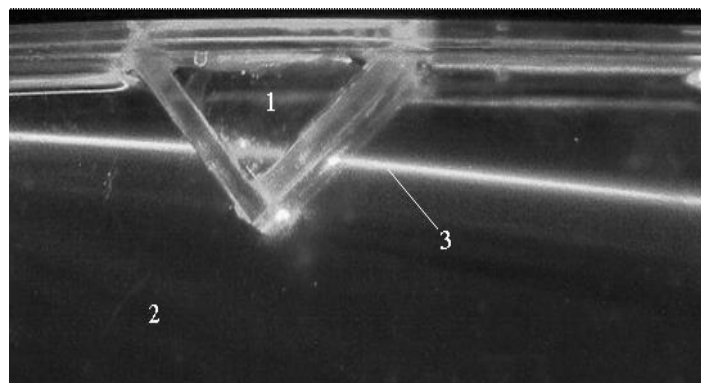


Рис. 4. Модель «VL-рефрактометр»:

1 – кювета з рідиною, показник заломлення якої визначається,
2 – кювета з гліцерол, 3 – промінь лазера.

В разі використання скелець із звичайного скла межі вимірювання рефрактометра будуть менші із-за повного внутрішнього відбивання. Створена кювета поміщується в кювету з рідиною (рідинна призма) з великим індексом рефракції (гліцерол, рослинна олія), Ця рідина повинна одночасно бути і колоїдним розчином, в якому буде спостерігатися промінь світла. Розрахунки індексів рефракцій програмний засіб обчислює за формулою:

$$n = \frac{1}{2} \cdot n_p \sqrt{2 + 4 \cdot \sin(45 - \Delta\varphi)^2}$$

де $\Delta\varphi$ – відхилення променя світла від прямолінійного (в градусах).

Якщо індекс рефракції речовини рідинної призми невідомий, то його легко визначити. Для цього кювету необхідно заповнити дистильованою водою. Програмний засіб сам обчислить індекс рефракції призми за формулою:

$$n_p = \frac{2n_{H_2O}}{\sqrt{2 + 4 \cdot \sin(45 - \Delta\varphi)^2}}.$$

Висновки

1. Розширено можливості програмного засобу ColorKit – додано модуль рефрактометра, що спростило вивчення заломлення світла та вимірювання індексів рефракції.
2. Розроблений модуль використовується в навчально-дослідницькій діяльності учнів та студентів.

1 Бакшесв О.А., Крикун А.О, Винник О.Ф. Рациональное застосування комп'ютерних технологій в навчально-дослідницькій роботі учнів.//І Міжнародна конференція молодих учених. Харківський природничий форум. - Харків, 2018. - С.85-87.

1. O5e “Index of Refraction of Liquids (Refractometry)” [Electronic resource] . – Access mode: <http://home.uni-leipzig.de/prakphys/pdf/VersucheIPSP/Optics/O-05e-AUF.pdf>

ІНФОРМАЦІЙНА СКЛАДОВА У ВИВЧЕННІ БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Гагамік Н.О.

ДВНЗ «Харківський коледж будівництва, архітектури та дизайну»

hbd@hkbud.com.ua

Майбутнє будівельного матеріалознавства міцно пов'язано з застосуванням нанотехнологічних досліджень. Впровадження в процеси формування структури сучасних будівельних матеріалів полягає в контрольованому і керованому впливі на процес структуроутворення, починаючи з нанорозмірного рівня. Результатом такого підходу є отримання нових за складом, якісно різних за структурою та властивостями конструкційних, теплоізоляційних, оздоблювальних та інших будівельних матеріалів. Які в повній мірі відповідають сучасним тенденціям розвитку архітектурних форм, конструктивних рішень і технології зведення об'єктів промислового та цивільного призначення. Тому наш коледж, як і будь-який інший навчальний заклад, виховує самостійних та відповідальних спеціалістів спроможних якісно виконувати виробничі завдання. Потребою для цього є розвиток у студентів особистісних якостей творчого підходу, здібності зацікавленості до своєї професії, умінь самостійно здобувати нові знання та реалізовувати поставлені цілі та задачі.

На сьогоднішній день, на заняттях, студенти отримують знання і новітню інформацію про потенціал наноконструкцій, вивчають як нанотехнології впливають на життя сучасної людини. Проводять аналіз робіт по створенню фундаменту з саморегулюючої усадкою ґрунту, застосування сонячних батарей в якості огорожувальних конструкцій, створення функціональних покриттів. Дослідження стали в області наномодифікацій металів та їх сплавів дозволили відзначити, що на даний час за параметрами міцності і в'язкості, аналогів такої сталі нема. Це ідеальним чином підходить для будівництва різних гідротехнічних і дорожніх об'єктів. Вивчаючи металоконструкції з полімерним і композитним наповненнями, пізнають як підвищується в десятки разів стійкість сталі від корозії і в кілька разів збільшується термін служби такої сталі при застосованні її у агресивних середовищах.

Завдяки практичним роботам пізнають застосування нанотехнологій при створенні наномодифікованих бітумах, студенти відзначили здатність нанотехнологічної продукції стійкості до дії вологи, підвищення міцності і довговічності, зменшення колійності. Крім цього, було помічено, що застосування нанодобавок в бітумах знижує забруднення навколишнього середовища.

При спостереженні щодо використання нанобетону, який сприятливо впливає на властивості бетону при сушінні і твердінні, можна було порівнявши висновки кількох груп прийти до підсумку, що у випробуваних цементів збільшується міцність при стисненні досягає до 25% та скорочення водоцементного відношення на 8%, отже відсутня необхідність застосування розріджувачів бетону і засобів, що підвищують пливучість.

Особлива увага приділяється склу, будучи одним з найпоширеніших будівельних матеріалів, воно набуває все більше додаткових властивостей. Студенти отримують можливість в прямому сенсі поглянути на нього по-новому. Ознайомлючись з полімером, до складу якого входить з'єднання під назвою гексаборид лантану, яке поглинає теплове випромінювання, наночастки з цієї речовини наносяться на спеціальну пластикову плівку, яку потім закріплюють між двома стеклами. Наностекло виходить настільки ж прозоре, як і звичайне але відображає інфрачервоний (тепловий) вплив. За допомогою такого полімеру можна захистити будинок або квартиру від літньої спеки А для збільшення рівня теплозахисту всієї віконної конструкції, склопакети заповнюють інертними газами, в результаті значно підвищується опір теплопередачі.

В результаті вивчення та отримання інформації про нанотехнологічні матеріали, студенти розуміють, що наноматеріали мають більш високу міцність, ніж їхні традиційні

аналоги, це дозволяє збільшити термін служби будівель і споруд, знизити використання споживаних будівельних матеріалів, полегшити обслуговування, скоротити терміни будівництва. Студенти вдосконалюють знання, розширюють свій кругозір, ознайомлюються з сучасними матеріалами та технологіями, які застосовуються в реальному будівництві, під час виконання практичних завдань в процесі проходження навчальних практик. Така форма проведення практичних занять несе вагомий внесок в освіту, дає можливість отримувати студентам значну базу знань, практичних умінь та підвищує рівень компетентності майбутніх конкурентоспроможних спеціалістів в сучасному суспільстві.

Як майбутні фахівці студенти усвідомлюють, що із застосуванням нанотехнологій в будівництві зміняться не тільки якісні характеристики будівель, нововведення торкнуться і конструктивних особливостей. Можна буде будувати будинки практично будь-яких конфігурацій, які самі зможуть підлаштовуватися під кліматичні умови-влітку охолоджуючи внутрішні приміщення, а взимку акумулювати в них тепло. Все це призводить до змін в способі життя населення, до тенденцій більшого комфорту і функціональності житлових приміщень.

ІННОВАЦІЙНІ ПЕДАГОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНІЙ ПІДГОТОВЦІ МАЙБУТНІХ ВЧИТЕЛІВ ХІМІЇ

Грабовий А. К.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

graboviy_ak@ukr.net

Модернізація загальної середньої освіти, спрямована на підвищення якості знань учнів, вимагає від вчителя високого рівня професійної підготовки. Сучасному вчителю недостатньо володіти предметними знаннями, він повинен володіти арсеналом методичних підходів і технологій навчання. В умовах оновлення хімічної освіти вміння застосовувати технології та їх елементи допоможуть вчителю добиватися високої якості навчання, сприятимуть раціональному проектуванню навчального процесу. Тому однією із визначальних тенденцій сучасної освіти є спрямованість на технологізацію предметного навчання [1, с.5].

У методиці навчання хімії технологічний підхід щодо організації процесу навчання хімії характерний для досліджень О. Бересневої, П. Васильєвої, Р. Іванової, Н. Кузнецової, Т. Назарової, Н. Лукашової, Н. Чайченко, Г. Чернобельської, О. Ярошенко та інших.

Аналіз літературних джерел з проблеми дослідження засвідчує, що експериментально-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії присвячено наукові дослідження вітчизняних та зарубіжних методистів-хіміків, як-то: О. Береснева, І. Горєва, А. Грабовий, Е. Злотников, О. Куленко, Н. Прибора, О. Севастьянова, Т. Третьякова та інші.

Дослідники вивчали неперервність експериментальної підготовки майбутніх вчителів у педагогічному виші, роль фахових дисциплін, спецкурсів, спецпрактикумів у формування їх експериментально-методичних компетенцій. Водночас, проблема технологізації експериментально-методичної підготовки майбутніх вчителів хімії висвітлена недостатньо і потребує подальших дослідів.

Мета дослідження полягає у висвітленні теоретико-методичних засад використання інноваційних педагогічних технологій в експериментально-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії.

У результаті аналізу літературних джерел дійшли висновку, що наразі педагогічну технологію розуміють як послідовну систему дій педагога, спрямованих на розв'язання педагогічних задач на основі заздалегідь спроектованого педагогічного процесу. Відповідно, технологія навчання передбачає не тільки чітку організацію і раціональне матеріальне та методичне забезпечення цього процесу, але й гнучке управління діяльністю його учасників.

Дослідники виокремлюють ознаки технології навчання: 1) чітке цілепокладання; 2) детальний опис усіх етапів і процедур; 3) розподіл навчального процесу на взаємозв'язані етапи; 4) схематизація процесу навчання; 5) координування і поетапне виконання дій спрямованих на досягнення поетапних цілей; 6) послідовність виконання основних процедур та операцій, необхідних для досягнення результатів навчання; 7) управління діяльністю учнів; 8) відтворюваність технологій в аналогічних умовах [1, с.16-17].

Інновація (лат.innovatio – оновлення, зміна) – це нововведення, зміна, оновлення; використання відомого в інших цілях [3, с.8].

З огляду на це нами виокремлено такі інноваційні педагогічні технології з використанням хімічного експерименту: 1) технологія програмованого навчання (тести, диктанти, алгоритмічні приписи, робочі зошити); 2) технологія дидактичної гри (ігри-змагання, кросворди, задачі-малюнки); 3) технологія організації групової діяльності школярів (кооперативна технологія); 4) технологія навчання як дослідження; 5) ситуаційна технологія; 6) проектна технологія [2].

У процесі дослідження застосовували діяльнісний підхід щодо використання технології навчання в експериментально-методичній підготовці майбутніх вчителів хімії. Він передбачав залучення студентів до діяльності, адекватній діяльності вчителя хімії закладів середньої освіти.

Формування відповідних вмінь проводити під час проведення лабораторних занять з методики викладання хімії – модуль «Методика вивчення тем шкільного курсу хімії». При цьому скористалися етапами технології проектного навчання [4, с.154-155].

Дослідження проводили під час вивчення теми «Методика вивчення основних класів неорганічних сполук». Студенти одержали завдання розробити лабораторні дослід з даної теми, використовуючи різні інноваційні технології навчання.

Групові лабораторні дослід – це сукупна навчальна діяльність учнів у групах малочисельного складу, що створюються і діють у межах одного класу і діють відповідно тривалий час.

Лабораторний дослід. Взаємодія хлоридної кислоти з металами

Завдання. Дослідіть, чи всі метали реагують з хлоридною кислотою.

Індивідуальні завдання

Перший учень: магній.

Другий учень: цинк.

Третій учень: залізо.

Четвертий учень: мідь.

Інструкція

1. Налийте в пробірку хлоридну кислоту об'ємом 1 см².
2. Додайте в пробірку досліджуваний метал.
3. Спостерігайте за ознаками реакцій.
4. Запишіть рівняння реакції, ознаки реакції.
5. Перевірте результати дослідів один в одного. За якою ознакою можна зробити висновок, що реакція відбулася?
6. Зробіть висновок, чи з усіма металами реагує хлоридна кислота.

Навчально-дослідні завдання. Дослідницька діяльність учнів – це сукупність дій пошукового характеру, що ведуть до розв'язання пізнавального завдання.

Тема. Хімічні властивості кислот.

Завдання.

1. Дослідіть дію сульфатної кислоти на метали.
2. Дано дві пробірки: з водою і хлоридною кислотою. Дослідним шляхом визначте хлоридну кислоту.
3. Виходячи з цинку, добудьте цинк сульфат.

4. Прожарте в полум'ї спиртівки мідну дротину. Хімічним шляхом очистіть дротину від оксиду.

Тести з хімічного експерименту.

Тести – це завдання з набором правильних і можливих, але не правильних відповідей.

Тема. Хімічні властивості кислот.

1. В пробірку налили розчин хлоридної кислоти і додали кілька крапель лакмусу.

Ознаками реакції є:

- (а) забарвлення розчину в червоний колір;
- (б) забарвлення розчину в синій колір;
- (в) забарвлення розчину в малиновий колір;
- (г) забарвлення розчину в жовтий колір.

2. В пробірку налили розчин хлорної кислоти і додали гранулу цинку. Ознаками реакції

є:

- (а) ефекту реакції не спостерігається;
- (б) виділення бульбашок безбарвного газу;
- (в) виділення бульбашок бурого газу;
- (г) виділення бульбашок газу з різким запахом.

Ситуаційна технологія Ситуаційні завдання – завдання, в яких описується практичне завдання – завдання, в яких описується практична експериментальна ситуація, яку необхідно пояснити.

Тема. Хімічні властивості солей.

1. У результаті обміну учень добув осади барій сульфату, кальцій карбонату, кальцій ортофосфату. Розчини яких речовин має підготувати лаборант для цих дослідів. Проведіть дослід експериментально.

2. Під час розв'язування експериментальних задач учень одержав завдання одержати кристалогідрат купрум(II) хлориду. Добудьте і ви даний кристалогідрат.

3. Учень одержав завдання добути з малахіту купрум(II) оксид та обчислити його вихід.

Індивідуальні диференційовані завдання – це завдання, в яких враховується рівень підготовки та індивідуальні особливості учнів.

Лабораторні досліді. Тема. Реакція обміну між солями в розчинах.

Варіант I. (нескладний)

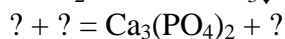
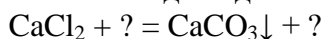
- Перевірте, чи можливі реакції між речовинами формули яких: а) BaCl_2 і Na_2SO_4 ; б) BaCl_2 і KNO_3 . Складіть рівняння можливих реакцій.

Варіант II. (середньої складності)

- Користуючись виданими вам реактивами, добудьте сполуки складу: MgCO_3 ; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Складіть рівняння реакцій.

Варіант III. (ускладнений)

Виконайте досліді за схемами:



Хімічний диктант – це фронтальна короткотривала письмова робота яку диктує учитель і відповіді на які учні дають відразу у письмовому вигляді.

Диктант. Хімічні властивості солей.

Завдання. Дописати речення, вставити пропущені слова або записати рівняння реакцій. Для відповіді необхідно записати номер завдання, а через риску – відповідь: пропущені слова, рівняння реакцій.

1. З солями реагують лише ті метали, які у ... розташовані ... металу, який входить до складу солі.

2. Реакція взаємодії купрум(II) хлориду з цинком виражається рівнянням

3. Реакція між солями відбувається тоді, коли обидві солі взяті у ... , а одна з нову утворених солей

4. Реакція між розчинами натрій карбонату та кальцій хлориду відбувається за рівнянням ...
5. Реакція між розчинами магній хлориду та натрій ортофосфату відбувається за рівнянням ...
6. Реакція між ферум(III) сульфатом та натрій гідроксидом відбувається за рівнянням ...
7. Реакція між солями і лугами відбувається тоді, коли обидва реагенти розчинні у ... , а один з продуктів реакції не розчинний.
8. Реакція між аргентум нітратом і міддю відбувається за рівнянням ...
9. Реакція між ферум(III) хлоридом і міддю відбувається за рівнянням ...

1. Васильєва П. Д., Кузнецова Н. Е. Обучение химии. – СПб : КАРО, 2003. – 128 с.
2. Грабовий А. К. Хімічний експеримент і освітні технології у загальноосвітніх навчальних закладах : Методичний посібник для вчителів. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2008. – 196 с.
3. Дичківська І. М. Інноваційні педагогічні технології : Навчальний посібник. – К. : Академвидав, 2006. – 352 с.
4. Освітні технології : Навч.-метод. посібник. За заг. ред. О. М. Пехоти. – К. : А.С.К., 2004. – 256 с.

РЕАЛІЗАЦІЯ ДІЯЛЬНІСНОГО КОМПОНЕНТА ПРОГРАМИ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Гуз Т.С., Юрченко О.М.

¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі України,
tetyanochkavs@gmail.com

Модернізація сучасної хімічної освіти базується на новому Державному стандарті базової та повної загальної середньої освіти. При реалізації програми необхідно звернути увагу на формування діяльнісного компонента на уроках хімії.

Діяльнісний компонент навчання на уроках хімії – це спрямованість освітнього процесу на розвиток ключових компетентностей і наскрізних умінь особистості, застосування теоретичних знань на практиці, формування здібностей до самоосвіти і командної роботи, успішну інтеграцію в соціум і професійну самореалізацію.

Діяльнісний компонент у себе включає: уміння працювати з лабораторним посудом та реактивами, виконувати лабораторні операції, застосовувати теоретичні знання під час лабораторних робіт, розуміння і аналіз результатів дослідів.

Діяльнісний компонент включений у навчальну програму школи, та завжди можна дітям запропонувати застосувати свої знання не тільки на уроках хімії, та у домашніх умовах.

При вивченні кислот та основ на уроках хімії у 8 класі діти знайомляться з такими речовинами як індикатори. Зазвичай, при виконанні лабораторних дослідів ми використовуємо такі індикатори як метиловий оранжевий, лакмус, фенолфталеїн та універсальний індикатор, але можна запропонувати дітям виготовити подібний індикатор у себе вдома. [1]

Для цього потрібно підібрати сировину: це може бути будь яка рослина, яка повинна мати інтенсивне забарвлення, має бути слабкою кислотою чи основою, та молекула і її йон повинні мати різне забарвлення.

Колір рослин визначається хімічним складом клітинного вмісту кожної рослини - пігментами. Пігменти багатьох рослин здатні змінювати колір залежно від кислотності клітинного соку. Тому, пігменти є індикаторами, які можна використовувати для дослідження кислотності розчинів.

Для приготування розчинів індикаторів рослинну сировину потрібно подрібнити (нарізати, натерти тощо), залити гарячою водою, або прокип'ятити 1-2 хв. Отриманий відвар охолодити та профільтрувати. Для подальшого зберігання потрібно додати етиловий спирт у співвідношенні 2:1. Даний індикатор випробовують у розчинах лугів та кислот. У побуті діти можуть використати як сильний луг – засіб для чистки труб «Кріт», або миючий засіб для знежирювання, як слабку основу – розчин кухонної соди, як слабку кислоту – столовий оцет, як сильну кислоту – миючі засоби для ванної кімнати. [2]

Таблиця 1. Зміна кольору природніх індикаторів у різних середовищах

Сировина	рН	Кислотне середовище	Нейтральне середовище	Лужне середовище
Чай чорний		Світло-коричневий	Коричнево-жовтий	Коричневий
Чай каркаде		Червоний	Світло -червоний	Зелений
Малина		Яскраво-рожевий	Рожевий	Зелений
Буряк		Рожевий	Темно-червоний	Малиновий
Вишня		Яскраво-червоний	Червоний	Брудно-зелений
Троянда		Насичений червоний	Світло-рожевий	Зелений
Чорниця		Червоний	Фіолетовий	Зелений
Червонокочанна капуста		Рожевий	Синьо-фіолетовий	Синій

Недоліки природних індикаторів: їх відвари досить швидко псуються – скисають або пліснявіють, тому частіше використовують більш стійкий спиртовий розчин. Інший недолік – дуже широкий інтервал зміни кольору. При цьому важко або неможливо відрізнити, наприклад, нейтральне середовище від слабкислого або слаболужне від сильнолужного.

Позитивним моментом є те, що такі індикатори є екологічно безпечні і їх можна приготувати і використовувати в домашніх умовах.

1. П.П.Попель, Л.С.Крикля Підручник «Хімія» 8 клас. – К.,2016
2. Бишоп Е. Индикаторы. – М., 1976; Коренман И.М. Новые титриметрические методы. – М., 1983

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ДІЯЛЬНІСНОГО ПІДХОДУ ДО ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВМІНЬ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ

Євдоченко О.С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, evdochenko_lena@ukr.net

Основною метою сучасної освіти України є підготовка висококваліфікованої та конкурентноспроможної особистості, яка забезпечить потреби суспільства на ринку праці. Хімія, як теоретично-експериментальна наука, вимагає підготовки спеціалістів, які здатні використовувати хімічний експеримент у професійній діяльності та оволодіти професійною компетентністю. Саме експеримент є основним методом здобування фахових знань, умінь, якостей фахівців цієї галузі.

Організація діяльнісного підходу передбачає усвідомлене здобуття знань, умінь і навичок як елементарних ланок майбутньої професійної діяльності, набуття первинного професійного досвіду в закладі вищої освіти ще під час навчання, озброєння певними способами реалізації необхідних у практиці дій майбутньої професії.

Професійна компетентність майбутніх хіміків це система інтегрованих знань, умінь, навичок і професійно важливих якостей особистості, що реалізуються в практичній готовності до майбутньої діяльності та є результатом свідомого набуття й постійного вдосконалення первинного професійного досвіду.

Провідне місце в професійній підготовці майбутніх хіміків займає набуття ґрунтовних теоретичних знань, а поряд з цим оволодіння експериментальними та дослідницькими вміннями, здатністю аналізувати, осмислювати, систематизувати отримані знання та застосовувати їх у своїй практичній діяльності.

Державний стандарт вищої освіти чітко регламентує професійну підготовку майбутніх фахівців хімічної галузі та вимагає від них достатнього рівня сформованості експериментальних умінь. Проведене діагностувальне дослідження серед студентів I курсу (107 осіб) свідчить про низький рівень сформованості експериментальних умінь. Лише 15,4% досліджуваних спостерігали за проведенням хімічного експерименту вчителем; 38,4% опитаних самостійно виконували хімічний експеримент на уроках; відчувають себе неготовими до самостійного проведення хімічного експерименту 19,6% студентів; не виконували експерименту жодного разу 26,6% респондентів. Разом із тим, 38,4% студентів самостійно виконували хімічний експеримент, що дозволило їм набути певних експериментальних умінь. Такий стан призводить до різкої різноманітності сформованості експериментальних умінь студентів і складності проведення лабораторних занять у закладах вищої освіти.

Таким чином, викладачу закладу вищої освіти необхідно створити модель формування експериментальних умінь майбутніх хіміків, яка б забезпечила утворення індивідуалізованої навчальної траєкторії для кожного учасника освітнього процесу з урахуванням рівня його експериментальної компетентності. Формування експериментальних умінь, як основного компоненту професійної компетентності майбутніх хіміків, має відбуватись в умовах індивідуалізації навчання засобами діяльнісного підходу.

Наведемо приклад реалізації діяльнісного підходу в ході вивчення навчальної дисципліни «Техніка хімічного експерименту», яка передбачає оволодіння теоретичними знаннями з планування та організації хімічного експерименту, формування вмінь проведення та аналізу отриманих результатів, набуття здобувачем вищої освіти мотивації до використання хімічного експерименту у власній навчальній та майбутній професійній діяльності.

Лабораторні заняття першого змістовного модуля направлені на здобуття та систематизацію знань і вмінь здобувачів вищої освіти поводитись із лабораторним посудом, хімічними реактивами та обладнанням. Другий модуль спрямований на формування та розвиток умінь планувати, проводити та аналізувати хімічний експеримент із неорганічними речовинами. Третій модуль – виконання хімічних експериментів з використанням органічних

речовин. Так, у зошиті з друкованою основою нами передбачено 15 варіантів проведення кожного експерименту (різних речовин, у різних агрегатних станах, з різними умовами перебігу реакції та ін.). Лабораторне заняття другого та третього модулів передбачають індивідуальне використання студентами одного з 15 варіантів експериментальних завдань.

Відповідно до інструкції, наведеної після назви кожного експерименту, студентам пропонується підготуватися вдома до виконання всіх 15 варіантів запропонованих хімічних експериментів, заповнити відповідні пусті колонки таблиць, складених відповідно до кожного лабораторного заняття. На занятті, практично виконуючи експеримент за одним із запропонованих викладачем варіантом, зазначити спостереження (ознаки проходження реакції).

На лабораторному занятті студенти, готуючись до виконання експериментів, самостійно обирають хімічний посуд, розміщують обладнання на своєму робочому місці, складають необхідні прилади; виконують експерименти з дотриманням правил техніки безпеки та необхідних умов, описують власні спостереження (зазначають ознаки проходження хімічних реакцій індивідуального варіанту), аналізують результати експерименту, виявляють та доводять утворення продуктів реакцій. Таким чином, виконують елементарні експериментальні операції, які становлять основу професійної діяльності хіміка, набуваючи таким чином професійної компетентності.

Організувавши навчання за запропонованою методикою та провівши спостереження за діяльністю студентів ми отримали наступні результати: кількість студентів, які готові самостійно виконувати хімічний експеримент становила 75,70%; мали високий рівень сформованості експериментальних вмінь (виконували практично всі експериментальні дії вірно) – 15,89%; достатній рівень сформованості експериментальних умінь – 42,06%; середній рівень сформованості експериментальних умінь – 30,84%; низький рівень сформованості експериментальних умінь – 11,21%.

Отже, загальний рівень сформованості експериментальних умінь досяг достатнього рівня, що свідчить про ефективність використання запропонованої методики навчання та доцільність використання діяльнісного підходу в формуванні професійної компетентності майбутніх хіміків.

РОЛЬ ЛЕКЦІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ У ПРОЦЕСІ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

Ковальчук Л.О., Коник М.Б.

Львівський національний університет ім. І. Франка, larysa.kovalchuk@lnu.edu.ua

Хімію як окрему навчальну дисципліну у Львівському університеті почали викладати у 1784 р. Професор хімії та ботаніки медичного факультету Бухард Шіверек організував невелику хімічну лабораторію в колишній монастирській каплиці по вул. Краківській, де тоді містився університет. Лекції з хімії читали студентам медичного факультету латинською мовою. Відомостей про їхній зміст не збереглося. Тільки в 1851 році на філософському факультеті відкрито першу кафедру хімії у новому приміщенні університету по вул. Св. Миколая (тепер вул. Грушевського, 4). У цьому ж році розпочато викладання хімії для студентів філософського факультету, який готував учителів для навчальних закладів. Першим керівником кафедри хімії був професор Франц Плесс, який створив сучасну на той час хімічну лабораторію. Поступово вводилося практичне демонстрування дослідів на лекціях із загальної та органічної хімії. В лабораторії студенти виконували практичні роботи з виготовлення хімічних препаратів [4]. У 1894 р. кафедру хімії переведено у спеціально побудований корпус — тепер корпус хімічного факультету по вул. Кирила і Мефодія, 6. Після створення лабораторії загальної хімії відбувся поділ на дві кафедри – неорганічної хімії та органічної хімії. На обидвох кафедрах обладнано дві лекційні аудиторії для практичного демонстрування хімічних дослідів. Все це сприяло поліпшенню викладання хімічних дисциплін [1]. Сьогодні на факультеті є чотири кафедри: неорганічної хімії,

аналітичної хімії, органічної хімії, фізичної та колоїдної хімії. Своє знайомство із захоплюючим світом хімії як системою фундаментальних і прикладних, теоретичних і експериментальних наук студенти розпочинають на кафедрі неорганічної хімії. Навчальні дисципліни «Неорганічна хімія», «Хімія», «Загальна хімія» є нормативними навчальними курсами для студентів хімічного, біологічного, геологічного та фізичного факультетів, оскільки закладають базу для ґрунтового засвоєння природничо-математичних знань та формування дослідницьких умінь, набуття досвіду науково-дослідної роботи тощо.

Оскільки з курсу «Неорганічна хімія» розпочинається вивчення інших хімічних дисциплін (аналітичної хімії, органічної хімії, фізичної та колоїдної хімії та спецкурсів), то ґрунтовність і систематичність його викладання передбачає формування системи компетентностей майбутніх фахівців: *інтегральної* (здатність розв'язувати типові й нестандартні завдання); *загальних* (знання й розуміння предметної галузі, загальнолюдських, громадянських, полікультурних цінностей, здатності до професійного спілкування тощо); *спеціальних (фахових, предметних) компетентностей* (розвиток професійного мислення на основі аналізу й синтезу знань з хімічних і педагогічних дисциплін, застосування способів дій у професійній діяльності, прагнення до збереження довкілля та здоров'я людини тощо).

Дидактико-методичні напрацювання стосовно викладання неорганічної хімії у Львівському університеті нерозривно пов'язані з використанням хімічного експерименту під час аудиторних занять і в позааудиторний час (наприклад, у науково-дослідній роботі студентів). Під **хімічним експериментом** (від лат. *experimentum* — випробовую, досліджую) розуміємо вивчення властивостей речовин, хімічних явищ і процесів у спеціально створених умовах, які експериментатор може змінювати з метою детальнішого виявлення їх залежності від різних чинників [5]. При цьому розрізняємо навчальний і науковий експеримент. Навчальний хімічний експеримент класифікують як за особою-виконавцем (*демонстраційний, студентський*), так і за способом діяльності суб'єктів навчання (*ілюстративний, частково-пошуковий, дослідницький*).

Демонстраційний хімічний експеримент полягає у демонструванні досліду лектором (лаборантом) з поясненням суті спостережуваних хімічних перетворень. Оскільки демонстрування хімічних перетворень супроводжується розповіддю, поясненням чи бесідою лектора зі студентами, лекційний демонстраційний експеримент класифікуємо як наочно-словесний метод навчання, виходячи з класифікації за джерелом знань [5; 6].

Особливо вагомого значення надаємо лекційному демонстраційному експерименту, оскільки його проведення не тільки органічно доповнює слово викладача, а й наочне сприйняття студентами почутого й побаченого сприяє глибшому осмисленню ними змісту навчального матеріалу, що вивчається на лекції, розумінню складних хімічних процесів і явищ тощо. З цього погляду важлива роль лекційного експерименту виявляється у його поліфункціональності. У цьому контексті зазначимо, що в процесі теоретичної і практичної підготовки студентів лекційний експеримент виконує низку важливих **функцій**, зокрема:

- ♦ *навчальну функцію* — виступає важливим джерелом знань, що сприяє засвоєнню студентами провідних ідей теми (хімічних понять, хімічної термінології, теорій, законів, фізичних і хімічних властивостей речовин, генетичного зв'язку між різними класами неорганічних сполук, механізмів реакцій, способів одержання речовин тощо);

- ♦ *пізнавальну функцію* — поєднує теоретичне пізнання (з'ясування сутності понять, теорій, законів, закономірностей, залежності властивостей хімічних речовин від їх будови тощо) та емпіричне пізнання, що передбачає набуття студентами досвіду застосування засвоєних знань у процесі самостійного розв'язання різних типів експериментальних завдань під час лабораторних занять, при виконанні різних видів науково-дослідної роботи (навчальних проєктів, курсових і магістерських робіт тощо);

- ♦ *стимульовально-мотиваційну функцію* — демонстрування хімічних дослідів на різних етапах проведення лекції стимулює сприйняття студентами складної навчальної інформації, підвищує рівень розуміння ними хімічних явищ, посилює їхню мотивацію до вивчення хімії, спонукає їх до активного пошуку відповіді на поставлені лектором запитання тощо;

♦ *розвивальну функцію* — впливаючи на когнітивну сферу особистості, лекційний експеримент сприяє розвитку пам'яті студентів, форм (понять, суджень) і видів (аналітичного, критичного, екологічного, валеологічного та ін.) мислення, активізує відчуття, уяву, увагу, пізнавальну діяльність, забезпечує трансформацію знань у компетенції тощо);

♦ *евристично-креативну функцію* — споглядання хімічних дослідів спонукає студентів до відкриття нових фактів, використання технології проблемного навчання формує у них стійкий інтерес до наукового пошуку, сприяє розвитку наукового мислення та творчих здібностей до науково-дослідницької роботи;

♦ *дидактичну функцію* — органічно інтегрує наочні методи (власне демонстраційний експеримент) у словесні методи (лекцію, бесіду, пояснення, розповідь), що сприяє формуванню у студентів методичної культури, культури мовлення, естетичної культури, культури поведінки у хімічній лабораторії (на хімічному виробництві) тощо;

♦ *управлінсько-корегувальну функцію* — гармонійне поєднання емоційно-вольової та інтелектуальної взаємодії викладача і студентів забезпечує досягнення мети, використання методів, прийомів і засобів навчання відповідно до змісту навчального матеріалу та завдань, управління навчально-пізнавальною діяльністю студентів, дає змогу своєчасно виявляти труднощі в засвоєнні навчального матеріалу, здійснювати корегування процесу навчання;

♦ *дослідницьку функцію* — лекційний експеримент формує дослідницькі компетенції (вміння, навички, ціннісні ставлення, практичний досвід студентів щодо проведення хімічних реакцій, аналізу й синтезу речовин, інтерпретації спостережуваних хімічних явищ, механізмів перебігу реакцій), що є важливим для самостійної навчально-наукової діяльності (виконання лабораторних і курсових робіт) і наукової діяльності (під час виконання експериментальних завдань наукових конкурсних робіт з хімії та педагогіки, магістерських робіт, хімічних і педагогічних олімпіад тощо).

До якісного проведення лекційного експерименту ставлять традиційні вимоги: наочність, простота, безпека, надійність, пояснення, техніка та методика демонстрування [2]. Дотримання цих вимог забезпечує відповідне устаткування лекційної аудиторії кафедри неорганічної хімії (наявність суміжної з аудиторією кімнати, розсувної дошки, витяжної шафи, підведення водо- і газопостачання). Вагому роль відіграє досвідченість демонстратора, його вміння гармонійно поєднувати демонстраційний експеримент з викладом навчальної інформації лектором.

Зазначимо, що інженер кафедри неорганічної хімії В.В. Левицька бездоганно володіє технікою і методикою експерименту. Завдання лектора організувати спостереження студентів під час демонстрування, використовуючи як індуктивний, так і дедуктивний підходи. При цьому зростає роль методичних прийомів (аналізу і синтезу, узагальнення й конкретизації, систематизації, доведення, інтерпретації тощо). Оскільки методи навчання у вищій школі більшою мірою, ніж у загальноосвітній школі, наближені до методів самої науки, то під час лекцій зростає рівень взаємодії суб'єктів освітнього процесу від ілюстративно-репродуктивного до проблемно-дослідницького [3; 6; 7].

Під час лекцій вагомого значення надаємо проблемному навчання. Зокрема, під час лекції на тему «*p*-елементи V групи» використовують такі досліди: «Добування амоніаку та розчинення його воді («фонтан»)), «Взаємодія амоніаку з хлороводнем («дим» без вогню»)), «Сублімація амоній хлориду», «Окисно-відновні властивості калій нітриту», «Взаємодія концентрованої нітратної кислоти з міддю». У вступній частині лекції на тему «Елементи VB групи» В.В. Левицька проводить дослід на взаємодію натрій ванадату з хлоридною кислотою та цинком. Лектор пропонує студентам проблемно-експериментальне завдання: *упродовж лекції простежити зміну забарвлення розчину і пояснити свої спостереження*. Студенти слухають виклад навчального матеріалу і водночас спостерігають зміну забарвлення розчину (*синє* → *зелене* → *фіолетове*). Такий підхід до вивчення хімії покликаний задовольнити запити сучасного студента і сформуванню його як творчого фахівця [3; 6; 7].

Формування науково-дослідницької компетентності, оволодіння навичками проведення демонстраційного експерименту здійснюється відповідно до робочих навчальних програм

дисциплін «Педагогіка» і «Методика викладання хімії» на старших курсах бакалаврату хімічного та біологічного факультетів. Окремі теми курсу «Методика викладання хімії» передбачають лекційне демонстрування. Під час лабораторних занять студенти мають змогу відпрацювати техніку і методику проведення демонстраційного експерименту в межах шкільної програми вивчення хімії. Цикл педагогічної підготовки бакалаврів завершується шеститижневою педагогічною практикою, під час якої студенти вдосконалюють навички організації та проведення, як демонстраційного експерименту, так і учнівського.

На освітньому рівні «магістр» під час вивчення дисциплін «Педагогіка вищої школи» і «Методика викладання хімії у вищій школі» студенти моделюють основні види навчальних занять. Укладаючи конспекти лекцій з неорганічної хімії, включають досліди відповідно до теми, що вивчається. Асистентська практика дає змогу магістрам закріпити навички організації демонстраційного експерименту під час лекцій, проектувати набутий досвід на майбутню професійну діяльність.

1. Бодак О.І., Гладишевський Є.І. До 100-річчя кафедри неорганічної хімії (історія і сучасність) // Вісник Львів. унів., сер. хім. – 1995. – Вип. 34. – С. 31–67.
2. Буринська Н.М. Методика викладання хімії. Теоретичні основи. – Київ: Вища шк., 1987. – 225 с.
3. Деркач Ф.А. Неорганічна хімія. Лабораторний практикум. – К., Вища школа, 1978. – 232 с.
4. Деркач Ф.А., Марченко М.Г. Про розвиток хімії у Львівському університеті в дорадянський період // Вісник Львів. унів., сер. хім. – 1967. – Вип. 9. – С. 3–16.
5. Кінжибало В.В. Програма і методичні матеріали до курсу «Методика викладання хімії» (для студентів хімічного факультету) – Львів: Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 155 с.
6. Ковальчук Л.О. Практикум з педагогіки: Навч. посібник. – Львів: Видав. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2005. – 253 с.
7. Котур Б.Я. Хімія. Практикум: Навч. посібник. – Львів: Видав. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – 237 с.

АДАПТИВНЕ НАВЧАННЯ – УМОВА УСПІШНОЇ ПРОФЕСІЙНОЇ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ

Коцюк Л. П. Анічкіна О. В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, larson.kozuyk67@gmail.com

Навчальний процес у закладі вищої освіти є одним із важливих етапів у житті сучасної молоді. Цей період пов'язаний із знайомством зі специфікою та особливостями обраної спеціальності, набуттям професійного досвіду, оволодінням основами професійної діяльності, особистісного зростання та становлення висококваліфікованого фахівця.

У період здобування вищої освіти студент зіштовхується з багатьма протиріччями та проблемами, які пов'язані з початком дорослого життя, серед яких: перегляд особистісних орієнтацій, цінностей та ідеалів, потрапляння в нове середовище ровесників, можливий переїзд до іншого міста та проживання в гуртожитку, а, особливо, відмінність між уявленнями про обрану професію та реальним її змістом, наявним рівнем навченості з хімії та вимогами викладачів закладу вищої освіти з дисциплін професійної підготовки. Постійне вирішення цих проблем вимагає внутрішньої самоорганізації, уміння раціонально розподіляти час, швидко пристосовуватись до нових форм і методів навчання, бути активним, комунікабельним. Такі зміни для недостатньо підготовленої людини, як зазначає І. Бех, є настільки складними, що можуть призвести до спотворення професійних уявлень і формування різних психологічних захистів – знецінення професії, зміщення інтересів у сферу непрофесійних занять, відмови від вибраного шляху [1, с.408].

Адаптація – це сукупність пристосувань людини до різних життєвих ситуацій, у процесі яких накопичується соціальний, професійний та інші досвіди та засвоюються сформовані норми, цінності, переконання.

Вирішенням питання адаптації студентів до навчання у закладах вищої освіти займалися такі вітчизняні науковці: Алексєєва Т. В., Венгер О. П., Гамов В. Г., Лемківська Г. П., Резнікова Є. О., які вивчали загальні основи адаптації студентів до навчання; Дятленко Н. М., Клочек Л. В., Косарева Л. В., Любченко Н. В., Прудська О. В., Шаповал І. М. вивчали адаптацію студентів-першокурсників до навчання в закладах вищої освіти; Андрєєва А. Д., Гапонова С. А., Прудська О. В. досліджували труднощі початкового етапу навчання та чинники, що впливають на процес адаптації; Каземіренко В. П. розробив програму дослідження соціально-психологічних чинників адаптації молоді до навчання у закладах вищої освіти та майбутньої професії тощо.

Проблема адаптації студентів-першокурсників є однією з важливих загальнотеоретичних проблем педагогічної науки що і дотепер є приводом для дискусій. Так, на рубеж XX - XXI ст. сформовано ряд підходів до вивчення процесу адаптації студентів. Зокрема, Гришанов А. і Цуркан В. під адаптацією студента розуміють процес приведення основних параметрів його соціальних і особистісних характеристик у відповідність до стану динамічної рівноваги з новими умовами вузівського середовища як зовнішнього фактору відносно до студента. До основного змісту процесу адаптації студентів молодших курсів, на їх думку, належать: формування нового ставлення до професії, засвоєння нових навчальних форм, оцінок, способів і прийомів самостійної роботи, пристосування до нового типу навчального колективу, його звичаїв і традицій, нових умов побуту, нової студентської "культури", нових форм використання вільного часу тощо. [2; с.30]

Лукашевич Н. [3, с.173] розглядає адаптацію як основну умову та механізм людської життєдіяльності й визначає такі ознаки її багатофункціональності:

- 1) адаптація є провідною в оволодінні людиною будь-яким із видів діяльності;
- 2) сприяє розвитку людини й удосконаленню оточуючого середовища;
- 3) адаптація є необхідною умовою й одночасно засобом оптимізації взаємодії людини з природою і соціальним середовищем;
- 4) через адаптацію формується соціальна сутність людини.

Виділяють такі форми адаптації студентів-першокурсників [4]:

➤ Дидактична адаптація, яка пов'язана з готовністю студента опанувати різноманітним нових (порівняно зі шкільними) організаційних форм, методів і змісту навчально-професійної діяльності в закладі вищої освіти, до значного збільшення обсягу навчального матеріалу, до складної мови наукових текстів і вивчення спеціальних дисциплін тощо. У закладі вищої освіти значно збільшується обсяг самостійної навчальної роботи (конспектування першоджерел, складання тез, написання рефератів тощо), з'являються нові форми організації навчання (лекції, семінарські, практичні та лабораторні заняття, колоквиуми тощо).

➤ Особистісно-психологічна адаптація, яка пов'язана з прийняттям студентом нової соціальної позиції й опануванням нової соціальної ролі «студента» (студент – той, хто навчається самостійно, наполегливо опановує професію) і «майбутнього фахівця». Наявність в «Я-концепції» студента конструктів, які вказують на його професійно-рольову ідентифікацією («Я – студент», «Я – майбутній фахівець» тощо).

➤ Адаптація соціально-психологічна, як процес пристосування до нового соціального оточення (викладачі, однокурсники, сусіди в гуртожитку, соціальна структура великого міста тощо); перебудова наявних соціальних навичок і звичок; перехід до самостійного життя.

➤ Адаптація формальна, яка стосується інформаційної обізнаності з новими реаліями студентського життя, пристосування до умов нового закладу освіти, до тих вимог, які ставляться перед студентами, усвідомлення своїх прав і обов'язків.

Залежно від активності студента адаптивний процес може бути двох типів: активне адаптування та пасивне, конформне прийняття цілей і цінностей нової соціальної групи [4].

Залежно від швидкості адаптивного процесу та його результатів розрізняють такі типи професійної адаптації студента:

1 тип – студент, який легко адаптується до нових умов, швидко виробляє стратегію оволодіння майбутньою професією, легко входить у колектив; поведінка емоційно стійка, неконфліктна, мотив до оволодіння професією сформований, зміст і методи підготовки до майбутньої професійної діяльності очікувані.

2 тип – студент, адаптація якого цілком залежить від середовища й соціального оточення. Інтерес до оволодіння професією сформований нечітко та виявляється під впливом зовнішніх чинників (викладач, колеги-студенти тощо). Трапляються ускладнення в організації власної роботи, в режимі праці, в спілкуванні. Важлива допомога, зовнішній контроль і підтримка.

3 тип – студент, який важко адаптується через свої індивідуальні особливості. Оскільки очікувані вимоги професії не відповідають реаліям, усвідомлення змісту професійної діяльності відбувається в процесі навчання. Поведінка деструктивна, конфліктна, емоційно нестійка, з неадекватною реакцією на вимоги та умови навчання. У період адаптації студент переживає деструктивний стан.

Для того, щоб адаптація студентів була короткою та повноцінною, працівники закладу вищої освіти мають забезпечити наступність і повноту розкриття змісту майбутньої професійної діяльності та сформуванню первинний практичний досвід майбутньої професії ще під час навчання, переконати студента в необхідності та перспективності обраної професії, власним прикладом сформуванню мотиву до оволодіння майбутньою професією. Важливо спостерігати за розвитком колективу в групі, відразу виявляти ознаки відчуження та корегувати їх; виявляти позитивні та негативні мотиви професійної адаптації, усувати деструктивні.

Серед напрямів загальної педагогічної підтримки, спрямованих на вирішення проблеми адаптації студентської молоді, можна відзначити формування позитивної мотивації студентів до навчання; методично обґрунтована організація навчально-виховного процесу в закладі вищої освіти; організація позанавчальної діяльності студентів із метою оптимізації їх міжособистісного спілкування, створення умов для виявлення їх здібностей, обдарованості, індивідуального самовираження, самоствердження, активного залучення до громадського життя групи та факультету; формування ціннісного ставлення у викладачів закладу вищої освіти до особистості студента, врахування індивідуальних характеристик.

Але на сьогодні існує різка відмінність між рівнем підготовки учнів закладів загальної середньої освіти з хімії та вимогами закладів вищої освіти до хіміків-першокурсників. Подоланню цієї невідповідності сприяє вивчення адаптивних навчальних дисциплін на I курсі в закладах вищої освіти, таких як «Наукові основи шкільного курсу хімії».

Швидка адаптація студентів хімічних спеціальностей є важливою запорукою їх повноцінності фахової підготовки. Хімія – наука досить складна та абстрактна, подальше навчання не може бути ефективним без початкових базових знань, які студенти-хіміки мали б отримати в закладі загальної середньої освіти. Чим швидше студент адаптується до навчання в закладі вищої освіти та усвідомить зміст майбутньої професійної діяльності – тим швидше від буде готовий у повній мірі засвоювати знання, оперувати ними, реалізувати на практиці вміння та навички, що забезпечить досягнення вищого рівня професійної підготовки.

1. Бех І.Д. Виховні акценти вищої школи / І. Д. Бех // Виховання особистості: підручник / І.Д.Бех. – К.: Либідь, 2008. – С.405-418.

2. Гришанов А.К., Цуркан В.Д. Социологические проблемы адаптации студентов младших курсов / А.К. Гришанов, В.Д. Цуркан // Психолого-педагогические аспекты адаптации студентов к учебному процессу в вузе. – Кишинёв, 1990. – С.29-41.

3. Лукашевич Н.П. Воспитание как элемент механизма адаптивно-развивающей социализации // Лукашевич Н.П. Социология воспитания : краткий курс лекций / Н.П. Лукашевич. – К. : МАУП, 1996. – С. 154-180.

4. Мороз А.Г. Профессиональная адаптация выпускников педагогического вуза : дис. ... д-ра пед. наук : 13.00.01 / А.Г. Мороз. — К., 1983. — 430 с.

5. Мирончук Н.М. Особливості адаптації студентів вищих навчальних закладів до змінених умов життєдіяльності // Нові технології навчання: наук.-метод. зб. / Ін-т інновац. технол. і змісту освіти МОН України. – Київ, 2013. – Вип. 79. – С. 82-85.

ПІДГОТОВКА МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ ДО ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Лівінська М. М., Бойчук І. Д.

Житомирський державний університет імені Івана Франка,

livinska_marina@ukr.net

Сучасна освіта майбутніх хіміків має бути спрямована на підготовку професіонала, який аналізує, планує, оцінює свої дії, здатен вирішувати організаційні та індивідуальні професійні проблеми. Зрозуміло, що для проведення експерименту на високому науково-теоретичному та методичному рівнях необхідна відповідна експериментально-методична підготовка майбутніх хіміків.

В останні роки педагогічна теорія збагатилась новими підходами, згідно з якими роль викладача полягає у створенні для студентів умов, які сприятимуть породженню ними знань, прагнень, активної та продуктивної творчості.

«Умова є необхідною обставиною, яка уможливорює здійснення, створення утворення чого-небудь або сприяє чомусь» [1, с. 42]. Тобто, педагогічні умови розглядаються як фактори, які взаємозалежні та взаємообумовлені й складають найбільш оптимальне середовище для професійної підготовки та впливають на якість та ефективність цього процесу.

В. І. Андрєєв вважає, що педагогічні умови — це результат «цілеспрямованого відбору, конструювання та застосування елементів змісту, методів (прийомів), а також організаційних форм навчання для досягнення цілей» [1, с. 107]

Аналіз літературних джерел показав, що різноманітні питання експериментальної підготовки майбутніх фахівців досліджували І.В. Горєва, Е.Г. Злотников, Н.А. Прибора, О.В. Савостьянова та інші. Дослідники вивчали труднощі з якими зустрічаються хіміки в організації та проведенні хімічного експерименту, неперервність експериментальної підготовки студентів у ВНЗ, роль навчальних дисциплін, спецкурсів, спецпрактикумів у формуванні експериментальних умінь та навичок майбутніх професіоналів хімічної галузі.

Вивчаючи навчальну дисципліну «Техніка шкільного хімічного експерименту» студенти мають змогу поглибити, закріпити, систематизувати первинні експериментальні вміння та продовжити оволодівати іншими вміннями професійної підготовки.

На думку М. Гусейханова та О. Раджабова, «експеримент — це науково поставлений дослід, за допомогою якого об'єкт або відтворюється штучно, або ставиться в умови, що точно враховуються»[3, с.26].

К. Я. Парменов [4] у своїх роботах визначає хімічний експеримент як метод пізнання, в ході якого дослідник змінює умови спостереження, комбінує їх, урізноманітнює засоби з метою встановлення причинних зв'язків між штучно створеними умовами та змінами до яких вони призводять.

Якщо говорити про використання хімічного експерименту в навчальній діяльності, то це перетворює його на навчальний хімічний експеримент. Таким чином, хімічний експеримент можна розглядати з двох сторін: «науковий хімічний експеримент» — метод пізнання та творення хімічної науки та «навчальний хімічний експеримент» — метод вивчення хімії, передавання знань та вмінь молодшому поколінню.

Навчальний хімічний експеримент за Буринською Н.М. — «відтворення на уроках за допомогою хімічних реактивів, матеріалів, спеціального посуду, приладів, хімічних явищ в умовах найбільш зручних для їх вивчення» [2, с.102].

Для повного використання у своїй діяльності хімічного експерименту, майбутній хімік має оволодіти цілою низкою вмінь. Тобто, формування вмінь проводити хімічний експеримент є метою, засобом та результатом підготовки майбутніх фахівців до виконання професійної діяльності.

Враховуючи експериментальний характер хімічної науки можна стверджувати, що основними вміннями, якими повинен оволодіти майбутній хімік у ВНЗ, будуть саме експериментальні. Оскільки їх формування забезпечить майбутнього фахівця способами реалізації професійної діяльності, засобами виконання професійних обов'язків і дозволить реалізуватися в обраній професії.

Якщо студент обрав собі професію хіміка, то перш за все, він повинен стати експериментатором, сформувати гнучкі та міцні експериментальні вміння, здобути навички виконання хімічного експерименту, оволодіти основними операціями, тобто вміннями виконувати хімічний експеримент.

Формування експериментальних умінь хіміків відбувається відповідно до спеціальних компетенцій:

1. Здатність здійснювати лабораторні дослідження під керівництвом та автономно, навички необхідні для проведення лабораторних процедур, пов'язаних із синтетичною та аналітичною роботою.
2. Вміння здійснювати кількісні вимірювання фізико-хімічних величин, вміння описувати, аналізувати та критично оцінювати експериментальні дані.
3. Вміння використовувати стандартне хімічне обладнання.
4. Практичні навички, що дозволяють зрозуміти ризики та безпечно працювати, виконувати професійні обов'язки.
5. Готувати розчини та реагенти, планувати та здійснювати хімічні експерименти, інтерпретувати експериментально отримані дані та співвідносити їх з відповідними теоріями в хімії.

Формування цих умінь відбувається тільки в діяльності, шляхом виконання вправ та тренувань. Сформовані в процесі навчання вміння проводити хімічний експеримент зазнають удосконалення в ході виробничої практики. Подальше використання сформованих умінь у професійній практиці, при здійсненні трудової діяльності, стає підґрунтям для формування майстерності фахівця.

Отже, педагогічні умови визначаються як фактори, що складають у сукупності найбільш оптимальне середовище для підготовки до проведення експерименту майбутніх хіміків. Так ,формування вмінь виконання хімічного експерименту майбутніми хіміками визначається спеціальними компетентностями і є запорукою формування фахівця-хіміка.

Уміння, пов'язані із проведенням хімічного експерименту

Група вмінь	Уміння	Зміст уміння
Експериментальні	Уміння та навички поводження з посудом, лабораторним обладнанням та реактивами	Використання основних видів хімічного посуду
		Використання лабораторного штативу та нагрівальних приладів
		Використання концентрованих та розведених розчинів кислот, основ, солей та ін.
		Дотримання чистоти посуду
		Визначення запаху речовин
	Уміння та навички вимірювання	Вимірювання об'єму рідин
		Зважування на терезах
	Уміння та навички, необхідні для складання приладів із готових деталей	Підбирання корків
		Монтування скляних трубок у корки
		Одягання гумових трубок на скляні
		Встановлення корку в горло колби або пробірки
		Перевірка приладу на герметичність
	Уміння та навички, пов'язані із проведенням хімічних операцій	Перемішування твердих речовин, рідин, сумішей
		Розчинення твердих речовин і рідин
		Розчинення газів
		Нагрівання речовин у пробірці або колбі
		Фільтрування
		Випарювання
		Збирання газів шляхом витіснення повітря або води
	Уміння та навички одержання речовин	Одержання речовин без проміжних продуктів
		Одержання речовин з проміжними продуктами
Загальні організаційно-трудові	Уміння і навички роботи із посудом та обладнанням	Дотримання порядку та чистоти на робочому місці
		Бережливе використання обладнання та посуду Економне використання реактивів

1. Андреев В. И. Педагогика: учеб. курс для творческого саморазвития / В. И. Андреев. – [2-е изд.] – Казань: Центр инновационных технологий, 2000. – 124 с.
2. Буринська Н.М. Методика викладання хімії: теоретичні основи/ Н. М. Буринська. – К.: Вища школа, 1987. – 375 с.
3. Грабовий А. К. Технологія підготовки майбутніх учителів хімії до використання хімічного експерименту в навчанні хімії у загальноосвітніх навчальних закладах / А. К. Грабовий // Вісник Черкаського університету. Серія : Педагогічні науки. – Черкаси : Вид. відд. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – Випуск 181. Частина III. – С. 32–38.
4. Парменов К. Я. Химический эксперимент в средней школе /К. Я. Парменов. – М. : Изд-во АПН РСФСР, 1959. – 360 с.

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО-КОМУНІКАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ 8 КЛАСУ

Макєєв С.Ю.

Харківський національний педагогічний університет імені Г.С. Сковороди,
melkor888@gmail.com

Серед найважливіших та стійких тенденцій національної системи освіти особливо виділяється інформатизація освіти, яка є одним з основних механізмів, що охоплюють усі основні напрями модернізації навчальної системи. Основними завданнями такої модернізації є продуктивне використання переваг інформаційно-комунікаційних технологій (ІКТ): диференціація та індивідуалізація навчально-виховного процесу, зміщення пізнавальної активності школярів у бік системного мислення, побудова відкритої системи освіти, створення якісного інформаційно-методичного забезпечення освітнього процесу.

Застосування ІКТ у навчанні хімії є вкрай актуальним та обумовлено широкими можливостями для якісно нового рівня освіти, розвитку індивідуальності учнів й реалізації їх здібностей та творчого потенціалу. Над упровадженням ІКТ у систему хімічної освіти працюють та здійснюють науково-методичну підтримку вітчизняні педагоги Л. Артемова, Л. Бондар, О. Булгакова, Н. Кононенко, О. Тасенко, О. Харченко, Н. Шумська та ін.

Протягом вивчення хімії у 8 класі в учнів формуються й поглиблюються теоретичні поняття про будову атома, періодичну систему і періодичний закон, хімічний зв'язок, що дає змогу на більш високому рівні, у порівнянні з 7 класом, пояснити періодичну зміну властивостей хімічних елементів та їх сполук, зміну валентності елементів, встановити електронну природу хімічного зв'язку. В учнів формується поняття про кількість речовини, формуються навички обчислення молярної маси речовин, відносної густини газів. Це сприяє розумінню кількісних співвідношень між речовинами та полегшує розрахунки за хімічними рівняннями. На наступному етапі відбувається вивчення основних класів неорганічних сполук, з наголосом на взаємозв'язок їх складу, будови, властивостей та застосування. На практичному рівні здійснюється поступове ускладнення рівнянь хімічних реакцій і розрахункових задач. Структура шкільного курсу хімії 8 класу забезпечує міцну основу для наступного вивчення хімії у старшій школі.

Навчальна програма з хімії для загальноосвітніх навчальних закладів (2017 р.) характеризує шляхи підвищення ефективності навчання, серед яких особливо виділяється використання новітніх інформаційно-комунікаційних технологій, які активізують пізнавальну й творчу діяльність учнів, розвивають їх самостійність, посилюють позитивну мотивацію навчання, сприяють формуванню ключових та предметних компетентностей. ІКТ надають можливість унаочнення навчального змісту, зокрема того, що розкриває внутрішню будову атомів, їх електронних оболонок, хімічних сполук, а також хімічних процесів, недоступних для спостереження в умовах шкільного хімічного експерименту.

При навчанні хімії серед засобів ІКТ провідну роль відіграє використання мультимедійних технологій, які забезпечують ефективне формування в учнів цілісного уявлення про сучасну природничо-наукову картину світу; хіміко-екологічного стилю мислення; розуміння ролі та місця людини в природі; знань про хімічні явища та закони; ключових, міжпредметних та предметних компетентностей, передбачених Державним стандартом базової й повної загальної середньої освіти [4]. Завдяки мультимедійним засобам навчання можливим стає комбіноване подання інформації у вигляді тексту, аудіо та відео, схем та малюнків, тривимірної графіки тощо. Вони забезпечують інтенсифікацію навчального процесу та підвищення мотивації учнів унаслідок застосування сучасних засобів обробки аудіовізуальної інформації [5].

У навчанні хімії поряд з засобами мультимедіа застосовуються різноманітні прикладні педагогічні програмні засоби (ППЗ) та програмно-методичні комплекси: вітчизняні «Віртуальна хімічна лабораторія 8-11 кл.», «Таблиця Менделєєва», «Хімія 7-11 кл.» та ін., і закордонні «Virtual Lab», «ChemLab», «ChemOffice» та ін. Вимагає уваги те, що кількість

вітчизняних якісних хімічних ППЗ та програмно-методичних засобів є обмеженою й недостатньою.

Застосування ІКТ на уроках хімії уможливило розбір великого об'єму навчального матеріалу та унаочнення подачі матеріалу аудіовізуальними засобами, за допомогою яких здійснюється демонстрація тривалих у часі, дорогих або небезпечних для здоров'я хімічних дослідів; темп уроку прискорюється шляхом посилення емоційної складової; зростає рівень зацікавленості учнів навчальним предметом, легкість засвоєння ними навчального матеріалу, як наслідок, підвищується рівень навчальних досягнень; розвиваються творче та абстрактне мислення, формуються практичні уміння й навички [3]. Засоби ІКТ дають змогу залучати учнів до активної пізнавальної діяльності завдяки ілюстрації теоретичного матеріалу, проведенню віртуальних лабораторних і практичних робіт, створенню і демонстрації учнівських презентацій та проєктів, здійсненню тестового контролю навчального матеріалу, проведенню позакласних заходів, зокрема хімічних вікторин.

Умовами ефективного застосування ІКТ та підвищення якості навчання є відповідна матеріально-технічна база (апаратне забезпечення: комп'ютер, телевізор або проєктор; стандартне та спеціальне програмне забезпечення); високий рівень готовності (мотиваційної, теоретичної, практичної та рефлексивної) вчителів до упровадження ІКТ у власну педагогічну діяльність; дотримання санітарно-гігієнічних та дидактичних вимог (максимально спрощена навігація, оптимальні розміри літер на екранах моніторів; динамічність, чіткість й реалістичність аудіовізуального ряду) до використання ІКТ у навчальному процесі тощо.

Отже, для успішного навчання хімії у 8 класі необхідне створення й упровадження таких ІКТ, у яких чітко дозовані обсяг та складність навчального матеріалу; переважають мультимедійні презентації з аудіовізуальним супроводженням, спрямовані на формування в учнів узагальнених понять на основі конкретних прикладів; використовуються технології програмованого навчання та проблемні ситуації; реалізуються цілі навчання у когнітивній сфері. Ураховуючи зазначене, необхідною виявляється розробка й застосування таких ІКТ: навчально-моделюючих (електронні навчальні посібники, аудіо та відеофрагменти, віртуальні лабораторії); логічно-порівняльних (завдання на порівняння властивостей, класифікацію речовин, пошук закономірностей); комп'ютерних дидактичних ігор; мультимедійних презентацій.

Упровадження ІКТ у шкільний курс хімії 8 класу має потенціал значно підвищити якість навчання, забезпечити розвиток когнітивних і творчих здібностей учнів, сформувати ключові та предметні компетентності, створити умови для подальшого успішного вивчення предмета у старшій школі. До перспективних напрямів науково-дослідної роботи з теми дослідження віднесено розробку та упровадження у педагогічний процес загальноосвітніх навчальних закладів ІКТ до уроків хімії у рамках науково-педагогічного проєкту «Інтелект України».

1. Артемова Л.М. Розвиток творчих здібностей учнів на уроках хімії з використанням ІКТ / Л.М. Артемова // Хімія. — 2011. — Липень — № 13-14. — С. 5-7.
2. Бондар Л. Інформаційні технології при викладанні хімії / Л. Бондар, О. Міщенко // Хімія. — 2011. — Жовтень. — № 29. — С. 10-13.
3. Булгакова О.О. Використання ІКТ на уроках хімії та біології / О.О. Булгакова // Таврійський вісник освіти. — 2015. — № 1 (49). — С. 103-108.
4. Кононенко Н. Мультимедіа на уроках хімії / Н. Кононенко // Біологія і хімія в школі. — 2009. — № 4. — С. 38-39.
5. Тасенко О.В. Використання комп'ютерів у викладанні хімії та біології / О.В. Тасенко // Комп'ютер у школі та сім'ї. — 2007. — № 1. — С. 16-18.
6. Харченко О.Г. Інформаційно-комунікаційні технології на уроках хімії / О.Г. Харченко // Наукові записки екологічної лабораторії УДПУ. — К. : О.Т. Ростунов, 2013. — Вип. 16. — С.141-147.

ВИКОРИСТАННЯ РОЗРАХУНКОВИХ ЗАДАЧ З ХІМІЇ ЯК ЗАСОБУ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРЕДМЕТНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ УЧНІВ У НАВЧАЛЬНО-ВИХОВНОМУ РОЦЕСІ ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ

¹Г.В. Мартинюк, ²І.В. Мартинюк, ³О.П. Войтович

¹Рівненський державний гуманітарний університет, технічний коледж НУВГП,
galmart@ulr.net

²Рівненський економіко-правовий ліцей

³Рівненський державний гуманітарний університет

Реформування сучасної системи освіти, пріоритети розвитку поставили особливі завдання серед сучасною хімічною наукою: формування творчої ініціативної особистості, яка здатна самостійно мислити, розв'язувати складні проблеми сучасності, знаходити шляхи їх вирішення та приймати сміливі нестандартні рішення. Це вимагає нових змін у навчанні, побудові навчального процесу, відхід від системи знань, умінь та навичок, до збільшення в її структурі механізмів творчого нестандартного мислення. У зв'язку з цим, на перше місце виступає компетентісний підхід у навчанні. Стосується він і хімії. Одним із шляхів поліпшенню якості хімічної освіти, що спрямовані на розвиток творчих здібностей учнів, саморозкриття їх природних інтелектуальних та творчих задатків є систематичне використання розрахункових хімічних задач.

Уведення задач в навчальний процес дає змогу реалізувати основні предметні компетентності: забезпечення самостійності й активності учнів, досягнення єдності знань та вмінь; встановлення зв'язків навчання з життям [1].

Хімія починають вивчати учні у 7 класі, у віці, коли школярі намагаються оцінювати все критично. На даному етапі головне завдання вчителя – старанно пояснити з якою метою школярі будуть вивчати хімію, переконати, що розв'язування розрахункових задач на уроках хімії є одним із найважливіших методів і засобів навчання. Саме розрахункові задачі з хімії дають можливість показати значимість та важливість хімічних знань, їх практичне застосування у різних галузях промисловості, побуті та медицині. Вміння учнів розв'язувати задачі різного типу свідчать про більш високий їх рівень знань з хімії. Систематичне використання вчителем на уроці розрахункових задач дасть можливість учням реалізувати себе – показати реальний рівень навчальних досягнень, отримати високу оцінку, отримати задоволення від навчання та бажання навчатися далі. А коли учень тягнеться до знань, прагне вчитися? Лише тоді, коли відчує потребу у навчанні, коли ним рухають здорові мотиви та інтерес до оволодіння новим матеріалом. Задачі розрахункового типу можна використовувати на всіх етапах уроку: у процесі формування нових знань, з метою повторення та закріплення засвоєного матеріалу, для перевірки рівня засвоєння навчальних досягнень учнів. Головне, щоб зміст умови задачі був наближений до реальних умов життя людини, спонукав учнів до використання хімічних знань у певних життєвих ситуаціях [2].

Основна мета компетентісного підходу в освіті є оволодіння учнями різними вміннями, які дозволяють їм у майбутньому діяти ефективно в різноманітних ситуаціях професійного, особистого і суспільного життя. По суті, особливого значення надається компетентностям, що дозволяють діяти в нових, невизначених проблемних ситуаціях, для яких неможливо заздалегідь спланувати алгоритм виконання дій. Компетентісний підхід пов'язаний з підсиленням прикладного та практичного змісту шкільної освіти. Це дозволяє учням, застосовувати свої знання в позашкільному житті. Прикладом застосування своїх знань у повсякденному житті можуть бути задачі такого змісту.

Задача №1 У 1950 р. до Книги рекордів Гіннеса був занесений звичайний *аспірин*, як ліки, що найбільше продаються в усьому світі. Аспірин уживають як знеболювальний, жарознижувальний і протизапальний засіб. Надлишок препарату – може спричинити шлункову кровотечу, ураження нирок. Тому уживати його можна лише після їжі. Ця речовина має ще й назву ацетилсаліцилова кислота, склад її можна описати такою молекулярною формулою – $C_9H_8O_4$. **Завдання:** обчисліть масову частку елементів у речовині.

Задача №2. Максим знав, що куріння завдає шкоди людському організму, викликає різні захворювання. Найпершими страждають легені. Проте одного разу після уроків він із своїм другом викурих 2 цигарки. Хлопець провів невеликі розрахунки. З димом від кожної цигарки виділився карбон(II) оксид – чадний газ (CO) кількістю речовини по 2 моль. Коли цей газ зібрати в колбу, то її об'єм становив би 22,4 л. Отже, з димом потрапили у повітря $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул чадного газу. Чи вірні розрахунки провів Максим?

(Помилка: об'єм колби становив би 89,6 л; з димом потрапили у повітря $24,08 \cdot 10^{23}$ молекул чадного газу).

Процес навчання розв'язувати задачі на уроці дає непогані результати за дотримання таких умов: учні повинні бачити умову задачі постійно; не бажано текст задачі записувати під диктовку вчителя (потрібно мати достатню кількість збірників задач); записана скорочена умова задачі; учні повторюють текст задачі за скороченим записом; переконавшись у тому, що всі учні засвоїли зміст задачі, вчитель з'ясовує, чи всі поняття і терміни знайомі учням; аналізується умова задачі; на основі аналізу складається план, за яким буде розв'язуватися задача. Коли учні навчилися розв'язувати типові задачі, можна вводити складніші комбіновані задачі. Творчим вже є сам етап самостійного складання і розв'язування задач [3].

Тобто, хімічна задача – це просто модель якоїсь проблемної ситуації яка направлена на закріплення та розширення знань, на розвиток логічного мислення, на вміння розділити проблему на окремі частини з метою визначення рівня засвоєння навчальної інформації, уміння використовувати її на практиці, встановлення зв'язку навчання з життям.

Задача №3. В Україні здавна, при виготовленні олійних фарб, якими писали ікони у монастирях, використовували свинцеві білила. Великий недолік цих білил – потемніння на повітрі, у якому є хоча б невелика кількість сірководню. Щоб повернути первинний вигляд іконам, що були написані свинцевими білилами, картини мили розчином гідроген пероксиду, при цьому чорний плюмбум(II) сульфід переходить у плюмбум(II) сульфат за схемою реакції: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4$.

Завдання: перетворити схему на рівняння реакції, визначити суму коефіцієнтів.

Розрахункові задачі можна використовувати на всіх етапах навчального процесу: при вивченні нового матеріалу, при його засвоєнні, а також при перевірці та контролі знань учнів. У ході розв'язування задач відбувається складна мисленнєва діяльність учнів, яка визначає розвиток як змістового боку мислення (знань), так і діяльнісного (операції, дії). Найтісніший зв'язок знань і дій є основою формування різних прийомів мислення: суджень, висновків, доказів. Задачі відіграють значну роль в організації пошукових ситуацій, необхідних при проблемному навчанні, а також у здійсненні перевірки знань учнів і закріплення засвоєного навчального матеріалу. Розв'язування розрахункових задач сприяє виробленню вмінь і навичок проводити розрахунки. Це важливий засіб розвитку мови і мислення учнів

Під час розв'язування розрахункових задач реалізуються міжпредметні зв'язки хімії та фізики, математики, біології, медицини. Учні отримують нові знання з цих галузей, вчать мислити критично, моделювати життєві ситуації, розробляти свої алгоритми розв'язку завдань.

1. Буяло Т.Є. Розв'язування задач з хімії як засіб реалізації предметної компетенції учнів в умовах реформування змісту освіти / Т.Є. Буяло, К.С. Слободянюк // Науковий часопис національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова. Серія 5. Педагогічні науки: реалії та перспективи. – Випуск 53: збірник наукових праць – Київ : Вид-во НПУ імені М. П. Драгоманова, 2016. – с. 29- 34

2. Дубовик О.А. Перевірка предметних компетентностей. Хімія. 7 (8) клас. Збірник завдань для оцінювання навчальних досягнень учнів : навч. Посібник / О.А. Дубовик. – Київ : УОВЦ «Оріон», 2015. – 40 с.

3. Староста В.І. Навчання школярів складати й розв'язувати завдання з хімії: теорія і практика: моногр. / В.І. Староста.- Ужгород: Гранда, 2006.- 327с.

ЕКОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД ДО ФОРМУВАННЯ ЗНАНЬ УЧНІВ ІЗ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Мороз М.В.¹, Тімов Ю.О.²

¹Житомирський державний університет ім.І.Франка, marina.moroz112@ukr.net

²Київський національний університет ім.Т.Шевченка

Сучасний стан навколишнього середовища є кризовим. Для того, щоб розв'язати екологічні проблеми необхідне вдосконалення виробничих технологій, вивчення взаємозв'язків у навколишньому середовищі, і формування екологічно свідомої та культурної особистості учня. Першочергове значення, звичайно, має екологічна освіта і виховання, оскільки є найбільш перспективним для майбутнього. Тільки розвиток свідомості людини, її творчості, духовної сфери дозволяє сформувати екологічно культурну особистість.

Під час вивчення неорганічної хімії у школі потрібно значну увагу приділити екологічному підходу до формування знань, що дозволить вирішувати навчальні проблеми, формувати екологічну компетентність, екологічне мислення, екологічну культуру учнів і як наслідок сприятиме покращенню екологічного стану планети та запобігатиме негативному впливу людської діяльності.

Актуальність використання екологічного підходу під час вивчення неорганічної хімії обумовлена необхідністю формування в учнів єдиної загальнонаукової картини світу. Знання з хімії про речовини, їх структуру, властивості, біологічні функції, знаходження у природі та взаємоперетворення є базовим для формування екологічних знань.

Сучасне трактування поняття "екологія" – це наука, яка вивчає закономірності існування, формування та функціонування біологічних систем усіх рівнів організації в їх взаємодії з оточуючим середовищем. Біологічна форма руху матерії базується на хімічній - всі об'єкти живої природи мають речовинну будову. Це стосується, як живої так і неживої природи в основі яких знаходяться неорганічні та органічні речовини. Окрім цього, хімія досліджує окремі складові об'єктів живої природи (людина, рослини, тварини, мікроорганізми) та неживої природи (гірські породи, вода, ґрунт, повітря) виходячи з речовинної структури організації. У науковій літературі «екологічне виховання» трактується як: системна педагогічна діяльність, форма людського спілкування; процес цілеспрямованої, систематичної, організованої взаємодії вихователя і вихованця, спрямовані на формування свідомого ставлення до сприйняття навколишнього світу, почуття особистої відповідальності за діяльність, розвиток у людини культури взаємодії з природою, уміння й бажання активно захищати, покращувати природне середовище (готовність до природоохоронної діяльності) [3].

На думку Г. П. Пустовіта, «екологічне виховання» – це безперервний навчально-виховний процес, що не має часових меж, спрямований на формування цілісності особистості, етичних норм, її моральних переконань щодо дбайливого ставлення до природи та відповідальності за власну діяльність і майбутнє природного середовища. У свою чергу, Н. В. Лисенко вважає, що «екологічне виховання» є важливим компонентом у формуванні основних світоглядних якостей людини [2].

Отже, «екологічне виховання» – це систематична педагогічна діяльність спрямована на формування ціннісних установок, світоглядних орієнтацій, особистісного ставлення до сприйняття природи, екологічних уявлень про складність системи внутрішніх взаємовідносин у природі, почуття особистої відповідальності за дії, уміння і бажання активно захищати, покращувати природне середовище, розв'язувати екологічні завдання, формування екологічної культури особистості [3]. Відповідно метою екологічного виховання учнів є цілеспрямоване формування екологічної свідомості (міцних екологічних знань, розуміння та органічного взаємозв'язку і єдності людини з навколишнім середовищем, ролі природи у житті людей), екологічної культури й мислення, необхідність охорони природи,

виховання особистої відповідальності за стан навколишнього середовища, яке може здійснити синтез наукового знання та етичного ставлення до навколишнього середовища [3].

Із-поміж основних завдань, які стоять перед екологічним вихованням, доцільно виділити такі: сприяти накопиченню, систематизації екологічних знань, формувати розуміння необхідності гармонії людини й природи, виховувати любов до природи, прагнення берегти, примножувати її. Також результатами екологічного виховання має стати розвиток емоційної сфери, формування екологічної свідомості, культури людини з глибокими знаннями про природне середовище, екологічним мисленням і відповідальним ставленням до природи (умінням і бажанням активно захищати, покращувати й примножувати природні багатства) та набуття знань і досвіду з природоохоронної роботи [3]. Аналіз наукової літератури, дозволив встановити, що «екологічна освіта» – це комплекс екологічного виховання, навчання й пропаганди, що формує в людини екологічний світогляд, культуру і озброює її знаннями про місце людства в природі та спонукає до раціональних форм діяльності по відношенню до природи. Сутність екологічної освіти полягає в тому, що це неперервний процес засвоєння знань, умінь, понять, цінностей, спрямований на осмислення взаємозв'язків між людьми, їх культурою й навколишнім середовищем, який сприяє прийняттю екологічно доцільних рішень, засвоєнню відповідальних правил поведінки в навколишньому природному середовищі [2].

У науковій літературі окреслено мету екологічної освіти, яка полягає не лише в усвідомленні новітніх науково-екологічних розробок і досягнень, а й у формуванні: нового екологічного мислення, яке сприятиме етичному ставленню до навколишнього середовища (Л. Б. Лук'янова); екологічної культури особистості (І. Д. Зверев); екоцентричного типу екологічної свідомості (С. Д. Дерябо, В. А. Ясвін); практичного досвіду природокористування й компетентного прийняття рішень, що буде сприяти стійкому соціально-екологічному розвитку й екологічній безпеці країни і світу (І. Г. Павленко); громадянина Всесвіту, здатного безпечно та щасливо проживати у світі, безперервно удосконалювати його, не шкодячи розвитку і життю наступних поколінь, співіснувати на планеті на засадах партнерства не лише з людьми, а з усіма живими істотами, поєднувати зусилля для збереження всіх форм життя на землі (Н. В. Гнилуша); готовності відповідально ставитися до природного середовища, виховання екологічно усвідомленої поведінки [3].

Для характеристики важливості екологічного підходу у неорганічній хімії доцільно зупинитися на проблемі охорони природи та формуванні екологічної компетентності учнів під час вивчення неорганічної хімії. Оволодіння "екологічною компетентністю" сприяє здатності учнів бачити і розуміти навколишній світ, орієнтуватися в ньому, вміти вибирати цільові установки своїх дій і вчинків; здатність бачити і розуміти хімічні явища в природі, прогнозувати напрям наукового використання хімічних знань у практичній діяльності людини [1].

Отже використання екологічного підходу до формування знань із неорганічної хімії сприяє підсиленню ефективності процесу навчання, вирішенню одного з головних завдань освіти – вихованню у школярів цілісного природничо-наукового світогляду, формуванню екологічної компетентності та всебічному розвитку учнів.

1. Лазебна О.М. Формування активної екологічної позиції підлітків: Дис... канд. пед. наук: 13.00.07 / Інститут проблем виховання АПН України. К., 2004. 222 с.

2. Пустовіт Г. П. Теоретико-методичні основи екологічної освіти і виховання учнів 1-9 класів у позашкільних навчальних закладах : монографія / Г. Пустовіт. – К. – Л. : Альма-матер, 2004. – 540 с.

3. Сорочинська О. А. Підготовка майбутнього вчителя біології до позакласної еколого-натуралістичної роботи з учнями основної школи : дис. ... канд. пед. наук : 13.00.04 / О.А. Сорочинська. – Житомир, 2017. – 305 с.

УМОВИ ФОРМУВАННЯ ПІЗНАВАЛЬНИХ ІНТЕРЕСІВ УЧНІВ ЯК МОТИВУ НАВЧАЛЬНОЇ ДІЛЬНОСТІ УЧНІВ З ХІМІЇ

Нінова Т. С., Нікіміна А. В.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

ninova@ukr.net

Актуальність проблеми активізації навчально-пізнавальної діяльності школярів, зокрема, на уроках природознавчих дисциплін підтверджується основними завданнями сучасної освіти молоді. Механізмом забезпечення нової освітньої парадигми у шкільному навчанні стала реформа «Нова школа. Простір освітніх можливостей» у якій визначено десять основних компетентностей, які має розвинути школа в учнів. Серед цих компетентностей важливе місце мають компетентності в природничих науках і технологіях, які передбачають «Наукове розуміння природи і сучасних технологій, а також здатність застосовувати його в практичній діяльності. Уміння застосовувати науковий метод, спостерігати, аналізувати, формулювати гіпотези, збирати дані, проводити експерименти, аналізувати результати» [1, с. 13]

У дослідженнях В. Давидова, П. Гальперіна, Л. Занкова, Д. Б. Ельконіна містяться конструктивні ідеї щодо шляхів і засобів підвищення активності школярів у навчально-пізнавальній діяльності. Проблема управління навчально-пізнавальною діяльністю стала предметом дослідження П. Атаманчука, Б. Коротяєва, В. Лозової, В. Онищука, Т. Шамової та інших. Основні положення сучасної теорії розвитку пізнавального інтересу як вагомому мотиву учіння відображено в працях В. Сухомлинського, А. Алексюка, О. Біляєва, В. Вергасова, Є. Голанд, К. Делікатного, В. Демиденко, Є. Киричук, В. Шморгун, Є. Рабунського, О. Синиці, О. Савченко, І. Унт, Г. Щукіної та інших.

На думку дидактів, пізнавальна діяльність – це складний процес, що включає такі взаємопов'язані компоненти як: пізнавальний інтерес, пізнавальну активність, пізнавальну самостійність і пізнавальні здібності.

Формування інтересу – це процес зумовлений соціальним оточенням, сферою і характером діяльності не тільки самої людини, але й тих, хто її оточує, процесами навчання і виховання, що мають особливі прийоми збудження інтересів, колективом, активністю самої особистості, її позицією і роллю в структурі діяльності колективу [2].

Вчені відмічають, що особливостями пізнавального інтересу є його усвідомленість, емоційність, особлива воляова спрямованість до пізнання. Тобто взаємозв'язок між інтересом і різноманітними психологічними функціями приводить до такого висновку: у формуванні пізнавальних інтересів учнів необхідно спиратися на психологічні основи даного процесу. Навчання спирається на інтереси учнів, воно формує їх, тому пізнавальний інтерес є передумовою навчання, а також і його результатом. Пізнавальний інтерес може виступати і як засіб навчання, і як мета педагогічної роботи щодо розвитку загальної пізнавальної активності. Такі особливості є основою педагогічного аспекту проблеми формування і активізації пізнавальної діяльності учнів.

Сучасний підхід до педагогічного процесу школи спрямований на те, що вчитель не лише виховує й навчає, але й активізує, стимулює прагнення учнів до саморозвитку, створює їм умови для самовдосконалення. У зв'язку з цим перед вчителем стоїть проблема вибору ефективних методів активізації навчально-пізнавальної діяльності школярів, що забезпечують теоретичну та практичну діяльність учнів.

Метою нашого дослідження було встановлення значущості дидактичних умов, які сприяють розвитку пізнавальних інтересів учнів до навчання та встановлені критеріїв та показників розвитку пізнавальних інтересів учнів.

На основі аналізу літературних джерел нами визначено низку дидактичних умов, які на думку дослідників сприяють розвитку пізнавальних інтересів учнів з хімії, серед низки чинників нами виділені такі: активне впровадження у навчальний процес інтерактивних технологій навчання, методів експерименту при навчанні хімії, методів ігрової діяльності,

методу проектів, активізація методів самостійної роботи учнів, використання мультимедійних технологій, позакласної і гурткової роботи з учнями.

Для встановлення значущості визначених дидактичних умов щодо формування і підвищення рівнів пізнавальних інтересів учнів, учителям шкіл м. Черкаси та студентам магістратури ЧНУ було запропоновано провести їх ранжування.

У встановленні значущості визначених дидактичних умов (ранжуванні) прийняли участь 20 викладачів та студентів. Запропоновано перелік дидактичних умов, які респонденти оцінювали балами від 1 до 5 за міри їх значущості. Результат виводився з середнього балу значущості за всіма умовами. За даними опитування побудовано пелюсткову діаграму значущості дидактичних умов, яку наведено на рис.1.

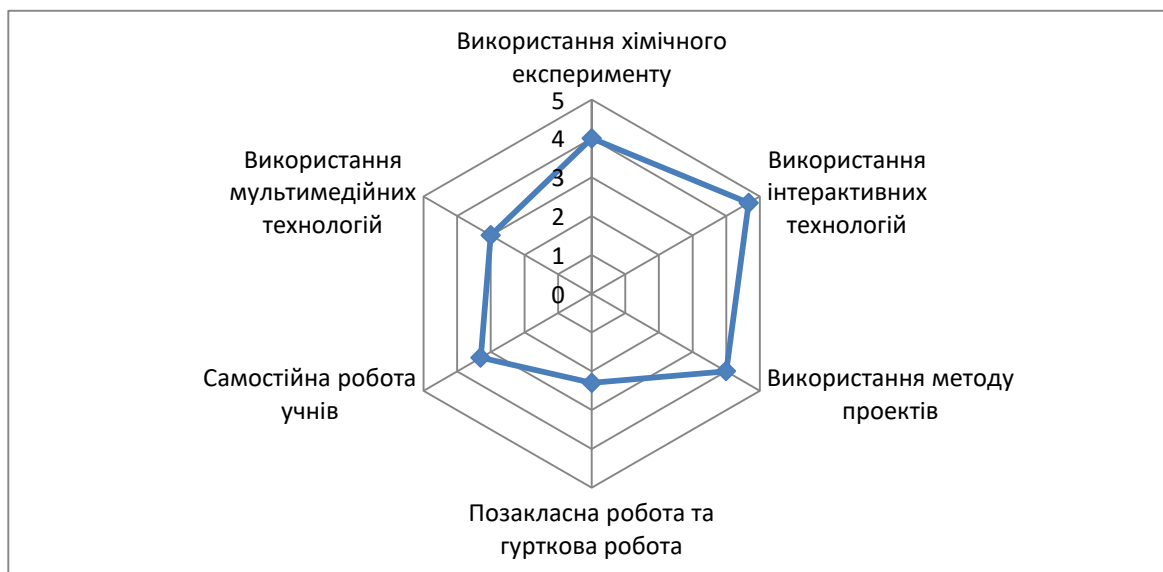


Рис. 1. Пелюсткова діаграма значущості дидактичних умов, які сприяють розвитку пізнавальних інтересів учнів

За даними опитування встановлено, що три найбільш значущі умови у формуванні та розвитку пізнавальних інтересів учнів визначені респондентами такі як: використання методів хімічного експерименту, використання методу інтерактивних технологій та використання методу проектів. Їх значущість була оцінена від 4 до 5 балів. Значущість самостійної роботи учнів, використання мультимедійних технологій та позакласної і гурткової роботи визначена у межах від 3,3 до 2,5 балів. Інші умови були оцінені респондентами меншою кількістю балів.

Наступним етапом дослідження було узагальнення літературних даних щодо показників рівнів сформованості пізнавальних інтересів учнів з природничих дисциплін.

На думку значної кількості вчених головною умовою формування інтересу є розуміння школярем змісту і значення предмету. Для цього вчитель повинен спрямувати всю свою діяльність меті: переконання учнів у значущості знань з предмету зараз і у найближчий для них перспективі. Наступним чинником висувають емоційну привабливість навчання. Тому учителю потрібно прагнути, щоб здобуті на уроках знання викликали в особистості емоційний відгук, активізували почуття, що сприяє розвитку в особистості як інтересу до предмету так і нахилів до розумової праці.

За результатами теоретичного дослідження, проведених спостережень нами виділено наступні компоненти і показники, які, на нашу думку, здатні розкрити сутність поняття «пізнавальний інтерес учнів при вивченні хімії», дані представлені у табл.1.

Компоненти і показники
пізнавальних інтересів учнів при вивченні хімії

Компоненти	Показники	
1. <i>Інтерес до наукового пізнання предмету хімії</i>	Пізнавальна потреба знань	Прагнення до широти і глибини знань
2. <i>Здатність до творчого мислення</i>	Нестандартне мислення, пошук нестандартних рішень	Логіка мислення
3. <i>Активна пізнавальна позиція</i>	Активність у навчальній роботі -	Творча ініціатива

Дані компоненти слугують основою для оцінки зміни рівнів пізнавальних інтересів учнів при проведенні експериментального дослідження з формування пізнавальних інтересів учнів на уроках хімії за умови використання встановлених оптимальних дидактичних умов у їх формуванні, а саме: використання методів хімічного експерименту, методу інтерактивних технологій та методу проектів. Методи визначення прояву компонентів та їх показників: спостереження, бесіди, контрольні роботи, тестовий контроль.

1. Проект Концепції «Нова школа: простір освітніх можливостей». – К.: МОН України, 2016. – 40 с.

2. Лозова В. І. Пізнавальна активність школярів (Спецкурс з дидактики) : навч. посібник для пед. ін-тів / В. І. Лозова. – Харків : Основа при ХДУ, 1990. – 89 с.

3. Боднар А. Я. Шляхи формування пізнавального інтересу особистості в процесі професійного самовизначення / А. Я. Боднар, Н. Г. Макаренко // Наукові записки НаУКМА. Педагогічні, психологічні науки та соціальна робота. - 2014. - Т. 162. - С. 32-38. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NaUKMApp_2014_162_8.

4. Бойко Н. О. Дидактичні умови формування пізнавального інтересу у школярів: автореф. дис. канд. пед. наук: 13.00.01; Харківський держ. пед. ун-т ім. Г. Сковороди / Н. О. Бойко. – 1999. – 19 с..

СИСТЕМА НАВЧАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ ЗНЗ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВМІНЬ УЧНІВ

Осіпчук Д.Ю.¹, Тімов Ю.О.²

¹Житомирський державний університет ім.І.Франка, dasha.osipchuk@ukr.net

²Київський національний університет ім.Т.Шевченка

На сьогоднішній день головною метою школи є розвиток всебічно розвиненої особистості. Тому на вчителів, особливо які викладають предмети природничо-математичного циклу, покладено найбільше відповідальності, оскільки вони мають не лише розповісти учням теоретичну базу свого предмету, а й сформувати у них вміння на практиці доводити ті чи інші закономірності.

Оскільки фундаментом предметів природничо-математичного циклу є експеримент, потрібно з'ясувати що він собою являє. За Н.В. Бугаєвою, експеримент — спроба, дослід, які потребують підтвердження чи спростування, форма пізнання, один з основних методів наукового дослідження, в якому вивчення явищ відбувається в доцільно вибраних або штучно створених умовах, що забезпечують появу тих процесів, спостереження яких необхідне для встановлення закономірних зв'язків між явищами [1].

Згідно з В.С. Білецьким, експеримент це форма пізнання об'єктивної дійсності, один з основних методів наукового дослідження, в якому вивчення явищ відбувається в доцільно

вибраних або штучно створених умовах, що забезпечують появу тих процесів, спостереження яких необхідне для встановлення закономірних зв'язків між явищами [2].

Підсумовуючи ці визначення, можна сказати, що експеримент це науковий метод дослідження, який повторюється в описаних умовах необмежену кількість раз і дає ідентичні результати. Для ефективного проведення та отримання точних даних в учнів мають бути певні вміння. З психології відомо, що вміння це готовність людини успішно виконувати певну діяльність, яка ґрунтується на знаннях і навичках.

Як уже зазначалося, головним завданням вчителя є дати учням теоретико-практичні знання зі свого предмету. Для більш ефективного виконання цього завдання необхідно використовувати навчальне обладнання. Навчальне обладнання представляють собою предмети та матеріали, які використовують у процесі навчання, щоб забезпечити краще засвоєння учнями знань, умінь і навичок [3]. До нього відносять: підручники, навчальні посібники, методичні вказівки, довідники, навчальні карти, таблиці, колекції натуральних об'єктів, зважувальні та вимірювальні прилади, моделі, макети, предмети техніки, набори реактивів, посуд тощо (рис.1).

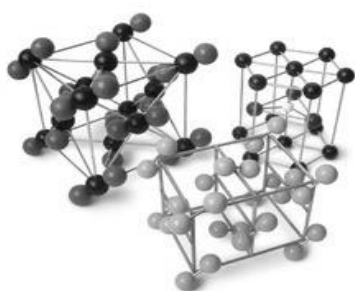


Рис.1 Навчальні прилади

Уся ця сукупність навчального обладнання має на меті забезпечити наочність, сприяє активізації пізнавальної діяльності, розвитку самостійності учнів.

Також важливим є те, що учні мають правильно та доцільно застосовувати обладнання, відповідно до мети дослідження. Тому точність його здійснення залежить від того, як вчитель навчить учнів працювати з ним. Для цього вчитель ще з початку вивчення курсу хімії, фізики тощо, перш за все має познайомити учнів з обладнанням, його призначенням та методикою його використання.

Наступним кроком вчитель має продемонструвати на практиці застосування приладів, реактивів, посуду тощо, а також він має запитувати в учнів їх назву та призначення. Під час дослідження він мусить звертати увагу класу на явища та процеси що відбуваються. Таку методику слід повторювати декілька разів.

Протягом вивчення курсу відповідного предмету, учні вивчають властивості речовин, перебіг явищ та закономірностей; на практиці ж вони застосовують ці знання для їх експериментального підтвердження, набуваючи та вдосконалюючи знання, вміння та навички, застосовуючи різноманітне приладдя. Тому головним завданням навчального обладнання є не лише поглиблення знань учнів, а й формування та подальший розвиток їх експериментальних умінь та навичок.

1. Чепан М.-Л. А., Бугаєва Н. М. Проблеми забезпечення валідності експерименту в умовах віртуального середовища / Експериментальний метод в структурі психологічного знання. - М.: "Інститут психології РАН", 2012.

2. В. С. Білецький Мала гірнича енциклопедія у 3т./Д.:Східний видавничий дім, 2013

3. Гончаренко С.У. Український педагогічний словник. — К., 1997.

МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ ЗАСОБАМИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАДАЧ З ХІМІЇ

Панасюк Л.О.

Житомирський державний університет ім. І. Франка, Dubovik_Liliya@ukr.net

Розв'язування експериментальних задач посідає одне з ключових місць у вивченні хімії, оскільки це є саме той навчальний прийом, за допомогою якого забезпечується більш глибоке та повне засвоєння навчального матеріалу. У навчанні хімії провідну роль відіграють експериментальні вміння. Це обумовлено тим, що хімія – експериментальна наука. Усі її висновки і досягнення спираються на правильно поставлений експеримент, спостереження і вимірювання. Кожен учень, який зараз навчається у школі, автоматично відноситься до людей «нової формації», які повинні володіти не лише теоретичними знаннями, а й вміти швидко адаптовуватись до сучасного світу шляхом практичних умінь, які вони отримують у школі. Якщо ми говоримо про хімію, то тут на перший план виходить здатність розв'язувати експериментальні задачі, які супроводжуються не лише банальними математичними розрахунками, а й дають змогу порівнювати і поєднувати розумові операції з повсякденним життям, шукати альтернативні шляхи рішення певних життєвих завдань. В цьому і заключається основна функція експериментальних задач – допомогти дітям вирішувати завдання, які підносить їм суспільство шляхом логічного мислення, що підсилене практичними навичками.

В. Шуліка [1] вважає, що одним із видів задач, що розвивають пізнавальний інтерес, формують і розвивають в учнів експериментальні вміння та дослідницькі навички, евристичне мислення є експериментальні. Розв'язування експериментальних задач з хімії – це важлива складова оволодіння знаннями основ хімічної науки. Вони можуть бути *якісні* – задачі, в яких відповідь необхідно отримати на якісному рівні та *обчислювальні* – задачі, відповідь в яких отримують у вигляді формули або певного числа.

Потреба використання експериментальних задач у процесі вивчення хімії викликана низкою причин, а саме: 1) хімія – це експериментальна наука, а здобуття експериментальних умінь учнями є основа становлення майбутнього хіміка-дослідника; 2) у процесі розв'язування експериментальних задач в учнів формується здатність творчо знаходити розв'язок хімічної проблеми [2]. Навчальний хімічний експеримент як органічна складова методичної системи навчання хімії забезпечує формування в учнів необхідних практичних умінь, дослідницьких навичок та особистісного досвіду експериментальної діяльності, завдяки яким вони стають спроможними у межах набутих знань розв'язувати пізнавальні завдання засобами хімічного експерименту.

Якщо ми говоримо про переваги розв'язку експериментальних задач з хімії, то тут на перший план виходить те, що під час їхнього розв'язання можна використовувати різні форми організації процесу навчання: в групах, усім класом або ж самостійне. Експериментальні задачі можна використовувати на уроках із вивчення нового матеріалу в якості постановки проблеми чи активізації пізнавальної діяльності на початку уроку, або ж для закріплення вивченого матеріалу і узагальнення знань учнів в кінці уроку. Мета експериментальних задач є незмінна - формування в учнів важливої психологічної установки: знання потрібні для того, щоб їх застосовувати на практиці.

В умовах удосконалення хімічної освіти школярів, підняти рівень їхньої компетенції і саморозвитку велику увагу слід приділити розв'язуванню експериментальних задач, оскільки цей прийом дозволить не тільки якісно оволодіти базовим навчальним матеріалом, а й перенести ці знання в повсякденне життя, змусить творчо підходити до поставлених задач і шляхом розумових операцій знаходити правильну відповідь

1. Полетило С.А. Особливості використання експериментальних задач на сучасному уроці хімії: <http://esnuir.eenu.edu.ua/bitstream/123456789/4076/1/Poletylo%20S.%20A..pdf>

2. Державний стандарт базової і повної середньої освіти [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1392-2011-%D0%BF>.

ЗМІНИ У ПРОГРАМІ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ» І ЇХ ЗНАЧЕННЯ В ПРАКТИЧНІЙ ПІДГОТОВЦІ МОЛОДШИХ СПЕЦІАЛІСТІВ

Сотнікова Є.В.

Харківській державний автомобільно-дорожній коледж

Sotnikova2005@ukr.net

На сьогоднішній день все більшого значення набувають природничі науки для реалізації концепцій сталого розвитку. Реформування системи освіти передбачає різноманіття форм і методів організації навчальної діяльності.

Починаючи з 2018/2019 навчального року, викладання хімії здійснюється за новими, розробленими на компетентнісних засадах, навчальними програмами згідно наказу від 01.06.18 № 570 «Про затвердження типової освітньої програми профільної середньої освіти закладів освіти, що здійснюють підготовку молодших спеціалістів на основі базової загальної середньої освіти» (Типова освітня програма).

Аналіз навчальних програм з хімії рівня стандарту засвідчує, що оновлення змісту спрямовувалось на виявлення його резервів щодо впровадження в хімічну освіту компетентнісного підходу. З цією метою доопрацьовано теоретичне обґрунтування змісту хімічної освіти (мета, завдання, провідні наукові ідеї, рекомендації щодо їх реалізації); виокремлено очікувані результати навчальної діяльності студентів за складниками предметної компетентності. Предметна компетентність означена такими компонентами: знансвим (пізнавальним), діяльнісним (поведінковим) і ціннісним (мотиваційним).

Основним завданням кожного заняття має стати досягнення певного результату навчання, тобто набуття, формування чи розвиток студентом визначених навчальною програмою умінь, навичок, ставлень та цінностей. А відтак мають змінитися підходи до конструювання і проведення навчальних занять. Від трансляції готових знань викладач має перейти до методик, які дозволяють студентам самостійно добувати знання у ході навчальної діяльності; формувати уміння їх застосовувати у різних ситуаціях, генерувати і продукувати ідеї або нові знання; висловлювати власну точку зору щодо певних процесів чи явищ тощо. Набуті навички будуть використані студентами під час вивчення профільних дисциплін.

Компетентнісний підхід у навчанні, на відміну від предметно зорієнтованого, передбачає інтеграцію ресурсів змісту курсу хімії та інших предметів на основі провідних соціально й особистісно значущих ідей, що втілюються в сучасній освіті: уміння вчитися, екологічна грамотність і здоровий спосіб життя, соціальна та громадянська відповідальність, ініціативність і підприємливість.

Нові навчальні програми надають перевагу проблемному навчанню, що спрямоване на послідовне розв'язування проблеми через її формулювання, усвідомлення, засвоєння необхідних знань і умінь, вироблення ставлень і формування нового знання. Посилюється увага до інтерактивних методів, виконання навчальних проєктів. Впровадження методу проєктів на заняттях з хімії сприяє формуванню і розвитку проєктно-технологічної та інформаційно-комунікаційної компетентностей для реалізації творчого потенціалу студентів і їх соціалізації у суспільстві.

Проєкти розробляються студентами індивідуально або в групах, викладач може надавати консультацію щодо планування, визначення мети, завдань і методики дослідження, пошуку і збирання інформації, координувати хід виконання проєкту. Проєктна робота може бути теоретичною або експериментальною. Тривалість проєкту – різна: від заняття (міні-проєкт), кількох днів (короткотерміновий проєкт) до року (довготерміновий). Результати досліджень студенти представляють у формі мультимедійної презентації, доповіді (у разі необхідності – з демонстрацією хімічних дослідів), моделі, колекції, буклету, газети, статистичного звіту. Презентація й обговорення (захист) проєктів відбувається на спеціально відведеному занятті. Робота кожного виконавця проєкту оцінюється за його внеском, індивідуально за критеріями, з якими студентів ознайомлюють заздалегідь.

Для посилення значення хімії в практичній підготовці молодшого спеціаліста необхідно пам'ятати:

1. Завдання хімічної освіти на рівні стандарту – формування засобами навчального предмета не лише предметної, а й ключових компетентностей, які означено в компетентнісному потенціалі предмета.

2. Основне гасло викладання: «Встановлюємо закономірності, а не запам'ятовуємо окремі факти».

3. В основі організації освітнього процесу мають бути компетентнісний, діяльнісний і особистісно зорієнтований підходи.

4. Обов'язково використовувати задачі і завдання із реальними даними виробничого та побутового характеру.

«ЗАГАДКИ ПРО ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ХІМІКІВ І НЕ ТІЛЬКИ». МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА ДО РОКУ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Ткач В.В.^{1,2}, Кушнір М.В.^{1,3}, Сторошук Н.М.^{1,4}

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³Чернівецька Гімназія №5, Україна

⁴Чернівецький міський ліцей №3 медичного профілю, Україна

20 грудня 2017 року Генеральна Асамблея ООН на своєму 74-му засіданні визнала 2019 рік Роком Періодичної Системи Хімічних Елементів Менделєєва. Це пов'язано із тим, що цьогоріч відзначається 150-річний ювілей цієї епохальної події в історії не лише хімії, але й інших природничих наук.

Відкриття Періодичного закону слугувало розв'язком фундаментальної проблеми встановлення періодичної залежності між атомною масою елементу та його хімічними властивостями. На той час було відомо лишень трохи більше півсотні елементів. І, незважаючи на це, Періодичний закон дозволив, з огляду на наявність певної середньої різниці між значеннями атомних мас сусідніх елементів, передбачити нові невідкриті елементи і навіть детально пояснити в деталях їхні хімічні властивості. Остаточно фундаментальне значення Періодичного закону було підтверджено вже на початку XX століття з появою сучасних уявлень про будову атома.

На жаль, шкільний курс з хімії, будучи сконцентрованим на сполуках певних елементів, доволі поверхово оглядає інші хімічні елементи. Окрім цього, мало згадується про історію відкриття елементів, їх простих речовин та алотропних модифікацій, цікавинки про згадки хімічних елементів та їх сполук в літературних творах та про їх використання під час реалізації певних історичних подій.

Таким чином, дана методична розробка має на меті не тільки закріплення знань про хімічні елементи, але й встановлення міжпредметних зв'язків і розширення загального світогляду учнів в ігровій формі. Вивчення хімічних елементів відбувається розкутіше; засвоєння нового матеріалу через встановлення асоціативних зв'язків стає ефективнішим.

Отже, дані завдання у формі загадок можуть бути використаними не лишень для відзначення Року Періодичної Системи, а й при проведенні тематичних тижнів та вечорів. Їх можна використати для інтелектуальних ігор на хімічну тематику («Хто хоче стати хіміком?», «Слабка ланка», «Найрозумніший», «Хімічне Гаряче Крісло»), хімічних кросвордів, а також при створенні нестандартних хімічних задач.

Стандартні приклади хімічних загадок:

1. З брил мінералів якого елемента було побудовано головне місто країни Оз (Берилій – Смарагдове місто)
2. Назвіть елемент, назва якого походить від арабського слова зі значенням «білий» (Бор)
3. Якщо в назві однієї із простих речовин хімічного елемента замінити передостанню літеру, то вийде назва самого хімічного елемента. Що це за елемент (карбін – Карбон)
4. Сполука цього елемента з Гідрогеном походить від однієї з назв давньоєгипетського бога Ра. Що це за сполука та який це елемент (Амон-Ра – амоніак – Нітроген)
5. Один із оксидів якого хімічного елемента, що утворюється при розкладі солі, катіон та аніон якої містять цей елемент, використовується в якості слабкого знеболюючого та легкого наркотика, що згадується у серії книг про Мері Попінс (Нітроген)
6. Назва простої речовини, формула якої зображена на старих футболках лондонського «Арсеналу», а також відповідного елемента (кисень, Оксиген)
7. Два неметалічні елементи належать до одного періоду, причому в ньому вони є сусідами. Вони утворюють дві сполуки – сильні окисники, в яких легший елемент знаходиться в виняткових ступенях окиснення. Ще це за сполуки і що це за елементи (O_2F_2 і OF_2 , Оксиген та Флуор)
8. В якій групі Періодичної системи є елементи, названі на честь місяця та Землі. Які це елементи (VIA група, Селен, Телур)
9. Сульфат цього металічного елемента названий «чудовою» сіллю. Інша її назва походить із двох слів, перше із яких в свою чергу походить від назви міста у Туреччині, де єпископом служив Святий Миколай. Що це за елемент? (натрій ;глауберова сіль; мірабіліт; Міри Лікійські)
10. Нітрат цього металічного елемента є однією із «селітр», названих за країнами, де вони зустрічаються у природі. Нітрат даного елемента названий назвою країни, якій належить найсхідніша точка Океанії, де знаходяться знамениті статуї. Що це за елемент (натрій, чилійська селітра).
11. Назва цього металічного елемента походить від давньогрецької назви області у Малій Азії. Пізніше, в часи Османської імперії, нею керував головний наступник султанського престолу. Що це за елемент (Магній, Магnezія, Маніса)
12. Два елементи названі на честь європейських держав, що межують між собою. Їхня межа проходить руслом річки, іменем якої названий третій елемент. Що це за елементи (Германія, Франція та Ренія – Німеччина, Франція та ріка Рейн)
13. Які чотири елементи названі на честь одного і того ж селища у Швеції. Що це за селище і що це за елементи (Іттербю. Ітербій, Ітрій, Тербій, Ербій)
14. Який елемент названий на честь штату США, названого «золотим»? (Каліфорнія – The Golden State).

**ВИКОРИСТАННЯ СИСТЕМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАДАЧ ДЛЯ РОЗВИТКУ
КОНСТРУКТОРСЬКИХ УМІНЬ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ**

Трохимчук А. С., Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, trokhymchuk911@ukr.net

У сучасних умовах розвитку суспільства перед закладом освіти особливо гостро постає проблема підготовки не "носіїв знань", а активних, мислячих особистостей, здатних не лише орієнтуватися та пристосовуватися до нових умов, але й змінювати їх, пізнавати оточуючий світ і впливати на нього. Тому першочерговим завданням, що постає перед викладачем закладу вищої освіти, є озброєння студентів системою умінь і навичок навчальної роботи, починаючи від умінь читати професійні тексти та складати письмові відповіді на запитання до самостійного планування і виконання практичних завдань, здійснення самоконтролю за їх

реалізацією. Від сформованості цих умінь значною мірою залежатиме рівень навченості, темпи усвідомлення та засвоєння наукової та технічної інформації здобувачів вищої освіти, а в остаточному підсумку якості знань і сформованість професійних умінь.

У навчанні хімії та інших предметів природничого циклу провідну роль відіграють експериментальні вміння. Проведені раніше дослідження Белякова Н. М., Боброва А. А., Усової А. В. дозволили зробити висновок, що уміння самостійно проводити експеримент, реалізовувати найпростіші досліди формується в учнів вкрай повільно. Учні здатні виконувати досліди за готовими інструкціями, в яких визначені всі операції, послідовність їх виконання, способи математичної обробки отриманих результатів та основні способи діяльності. Таким чином, діяльність учня носить переважно репродуктивний характер. У результаті учні, виконавши в процесі навчання кілька сотень дослідів із фізики, хімії, біології, до моменту закінчення закладу загальної середньої освіти не можуть визначити характерні риси експерименту як методу наукового пізнання, виділити в ньому основні операції та виконати їх самостійно, не розуміють значення експерименту для навчальної та наукової діяльності. Отже, необхідно вдосконалити методику формування в учнів експериментальних умінь, а саме конструкторських, як одних із основних.

Гаркунов В. П. та Злотніков Е. Г. [1] висловили думку щодо класифікації експериментальних умінь на загальноекспериментальні, демонстраційні, лабораторно-практичні та організаційно-трудова. Штремплер Г. І. [2, с.30] розділив обов'язкові експериментальні вміння та навички на три групи: технічні (здатність правильно та доцільно використовувати в діяльності хімічні речовини, обладнання, посуд); вимірювальні (вимірювання температури, густини та об'єму рідин і газів, зважування, обробка отриманих результатів); конструкторські (складання саморобних приладів, удосконалення та заміна існуючих приладів, їх графічне оформлення).

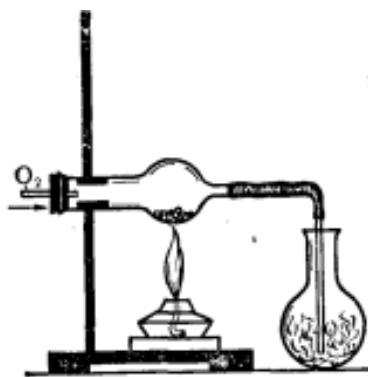
До конструкторських належать такі види вмінь як ремонт обладнання приладів та установок; конструювання та вдосконалення обладнання, приладів та установок; виготовлення зразків обладнання, приладів та установок; графічне оформлення (у вигляді малюнків та схем) обладнання, приладів та установок [3, с.29-30]. Такі вміння дають можливість хіміку реалізувати свій творчий потенціал і застосувати систему експериментальних вмінь збирання та поводження з посудом і обладнанням для розв'язання експериментальних задач майбутньої професії.

Експериментальні задачі – це завдання практичного характеру, відповіді на які учні знаходять у процесі спостережень за дослідом. Розв'язування експериментальних задач учні виконують самостійно. Такий вид організації роботи відрізняється повідомленням учням тільки завдань і переліку обладнання та реактивів, якими потрібно користуватися. Організація експериментальної діяльності в такий спосіб вимагає від учителя та учнів системної, свідомої роботи з формування експериментальних умінь, а саме: вміння визначати тип і вид задач; уміння доцільно вибирати методи їх розв'язування; уміння підбирати посуд для проведення експерименту; уміння поводитися з речовинами на основі знань про їх властивості; безпечно, логічно, послідовно виконувати хімічний експеримент; формувати висновки з результатів експериментальної діяльності. Тільки за умови добре організованої роботи на заняттях із хімічних дисциплін студенти успішно справлятимуться з розв'язуванням експериментальних задач.

Одним з елементів системи експериментальних хімічних задач є задачі-малюнки, розв'язання яких дає можливість наблизити теоретичне вивчення хімії до практичного її використання в професійній діяльності. Студенти вчать не лише логічно мислити, зіставляти результати дослідів, робити висновки з них, набувати просторових уявлень, а й готуються використовувати графічні зображення в професійній діяльності, що сприяє виробленню експериментальних умінь та навичок [3].

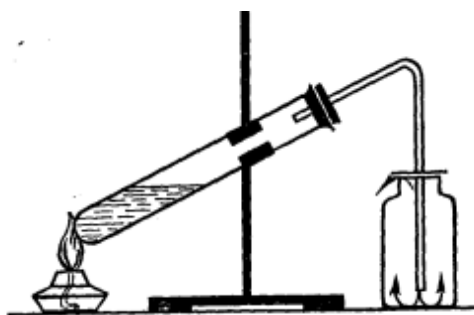
Так, наприклад, розв'язання задачі «На малюнку зображено одну з властивостей кисню. Визначте вихідну та добуту речовини в кожній частині приладу, якщо відомо, що колба наповнюється газом з різким запахом. До металів чи неметалів належить вихідна речовина?

До простих чи складних речовин належить утворений газ з різким запахом? (мал.1)» сприяє виробленню конструкторських умінь через застосування знань про фізичні властивості вихідних речовин та продуктів реакції, їх поведіння в ході експерименту та способи добування.



Мал.1

Іншим прикладом розвитку конструкторських умінь є розв'язання задач такого змісту: «Які речовини можна добути способом, зображеним на малюнку? Які властивості повинні мати такі речовини? Наведіть приклади. Як перевірити прилад на герметичність? Як перевірити повноту заповнення посудини речовиною? (мал.2).



Мал.2

Розв'язок такої задачі потребує від студента знань із основних фізичних та хімічних властивостей речовин, уміння прогнозувати можливість отримання речовини в зображеному посуді та конструкторської здатності перевіряти прилад на герметичність, а також виявляти заповнення нею посудини, як основні вимоги досягнення результату.

Задачі-малюнки не тільки тренують уяву студентів, дають можливість їм реалізувати на практиці теоретичні знання про способи лабораторного добування, використання, збирання та зберігання речовин, а й виявляють їх конструкторські вміння уніфікувати, складати, прогнозувати можливість використання обладнання, мотивувати доцільність використання саме цих приладів для безпечного та раціонального виконання експериментів у навчальних і майбутніх професійних цілях.

1. Гаркунов В. П. Формирование экспериментальных умений студентов на практических занятиях по методике химии / В. П. Гаркунов, Э. Г. Злотников // Совершенствование химической и методической подготовки будущего учителя химии средней школы и профессиональной школы. – Л., 1989. – С. 33–42.

2. Штремплер Г. И. Методика учебного химического эксперимента в школе: учеб.-мет. пособ. для студ. химич. спец./Г. И. Штремплер. –Саратов: Ин-т химии СГУ, 2008.– 284с

3. Анічкіна О. В. Формування вміння проведення хімічного експерименту в школі майбутніми вчителями природничих дисциплін: дис. кандидата пед. наук: 13.00.02 / Олена Василівна Анічкіна. – К., 2016.– 308 с. http://eprints.zu.edu.ua/22514/1/dys_Anichkina.pdf

ДО ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ТЕСТІВ З ІСТОРІЇ ХІМІЇ

Хомич В.М.¹, Камінський О.М.¹

Житомирський державний університет імені Івана Франка

alexkamin@ukr.net

Сучасні освітні програми підготовки майбутніх фахівців вимагають використання тестового контролю знань, як найбільш ефективного та неупередженого методу, здатного забезпечити економне використання часу для масового контролю знань здобувачів вищої освіти. Використання тестового контролю знань потребує значної підготовки не лише здобувачів вищої освіти для успішного виконання завдань, а й викладача, який розробляє різноманітні тестові завдання для забезпечення об'єктивності оцінювання навчальних досягнень кожного.

Тестових завдань існує величезна кількість, кожний вид і форма виконують свої специфічні функції. Так, за місцем у навчальному процесі, тестування поділяють на: *вхідне* (використовують для встановлення рівня володіння базовими знаннями, вміннями, навичками та готовності до сприймання нового матеріалу); *поточне* (з'ясування успішності засвоєння навчального матеріалу, виявлення прогалин у знаннях) та *підсумкове* (виявлення рівня навчальних досягнень із конкретної теми, розділу чи модуля або цілого курсу). За способом подання відповіді виділяють тести з закритою та відкритою формами відповіді. До різновидів тестів закритої форми відносять тестові завдання: *з вибором однієї або декількох правильних відповідей; на встановлення відповідності та встановлення послідовності* [1].

Існує низка розроблених тестових завдань різних рівнів складності (в тому числі, завдання зовнішнього незалежного оцінювання та тренувальні збірники до нього, тестові завдання для вступу в магістратуру на базі здобутого ступеня вищої освіти «бакалавр») з різноманітних навчальних дисциплін професійної підготовки. Але слід відзначити, що в підготовці хіміків більшу увагу приділяють складанню тестів із загальної, неорганічної, аналітичної, фізикоїдної, органічної хімії та майже повністю ігнорують використання тестів із історії хімії, що значно збіднює підготовку зазначених фахівців, саме такий стан визначає актуальність даної роботи.

Метою роботи є: використання тестів різних видів із навчальної дисципліни «Історія хімії» в професійній підготовці здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 102 Хімія.

Для вирішення завдання створення системи тестів із навчальної дисципліни «Історія хімії» можна використати два підходи: *історичний* та *хімічний*.

Використовуючи *історичний підхід* можна створити тести, наприклад, такого змісту:

Тести з вибором однієї правильної відповіді:

1. В якому році було відкрито Фосфор?

а) 1500; б) 1669; в) 1801; г) 1755.

(правильна відповідь: б))

2. Який вчений у своїх роботах запропонував використовувати термін «спагірія» замість терміну «алхімія»?

а) Антуан Лавуазьє; б) Георг Шталь; в) Йохан Глаубер; г) Роберт Бойль.

(правильна відповідь: в)).

3. Коли і ким було сформульовано періодичний закон?

а) 1869 рік, Д.І. Менделєєвим; б) 1801 рік, Ж.Л. Прустом; в) 1860 рік, М.О. Меншуткіним; г) 1866 рік, Ю.Л. Мейєром.

(правильна відповідь: а)).

Тести на встановлення відповідності:

1. Встановіть відповідність між газовим законом та роком його відкриття:

1) закон Бойля – Маріотта;

а) 1662

2) закон про парціальний тиск газів;

б) 1801

3) закон об'ємних відношень;

в) 1802

4)закон сталості складу.

г)1799

д)1860

(правильна відповідь: 1) а); 2) б); 3) в); 4) г)).

Проте для хіміків більш цікавішим і актуальнішим є використання *хімічного підходу*, суть якого полягає в застосуванні різного роду хімічних знань для проходження тестів з історії хімії. Тести такого роду можна створити, якщо поєднати історію відкриття хімічної речовини чи хімічного процесу з розрахунковими хімічними задачами. Наприклад:

Тести з вибором однієї правильної відповіді:

1. Ця подія відбулася більше 3000 років тому. Прославлений грецький художник **Нікій** чекав на прибуття замовлених ним свинцевих білил із острова Родос у Середземному морі. Корабель із фарбами прибув до Афінського порту Пірей, але там несподівано виникла пожежа й корабель із білилами згорів. Коли пожежу загасили та витягли на берег те, що залишилось від бочок із фарбами, засмучений Нікій підійшов до обгорілих бочок і розчистив їх від попелу й кіптяви. Художник несподівано виявив, що бочки містять яскраво-червону речовину (оксид Pb_xO_y , масова частка Pb становить 90,6%). Так Нікій став випадковим володарем прекрасної червоної фарби. Встановіть формулу червоної фарби.

а) Pb_3O_4 ; б) PbO ; в) PbO_2 ; г) Pb_2O_3 . (правильна відповідь: а)). [2]

2. У трактатах монарха-алхіміка **Василя Валентина** (XV ст.), якого більшість істориків вважає міфічною фігурою, було рекомендовано одержувати «*дух із солі*» - «*спірітус саліс*» - прожарюванням суміші кам'яної солі з залізним купоросом. При цьому виділялась рідина, яка вражала уяву алхіміків: вона «диміла» на повітрі, викликала кашель, роз'їдала тканини, папір, метали...Відомо, що зараз цю рідину називають хлоридною кислотою. Зазначте суму коефіцієнтів у рівнянні реакції одержання «*спірітус саліс*» із кам'яної солі та залізного купоросу (іншими продуктами будуть Fe_2O_3 , Na_2SO_4 , SO_2).

а) 6; б) 8; в) 10; г) 12 (правильна відповідь: в)). [2]

3. Французький хімік, аптекар і лікар **Ніколя Лемєрі** в 1673 році свого часу спостерігав щось схоже на вулкан. Коли він, змішавши в керамічній чашці 2 г залізного порошку і 2 г порошкоподібної сірки, доторкнувся до суміші розпеченою скляною паличкою. Через деякий час з приготованої суміші почали вилітати частинки чорного кольору, а сама вона сильно збільшилась в об'ємі й так розігрілася, що почала світитися. Розрахуйте масу утвореного сульфіді (в грамах), а відповідь округліть до цілих.

а) 9; б) 7; в) 5; г) 3 (правильна відповідь: г)). [2]

Тести на встановлення відповідності:

1. Встановіть відповідність між алхімічною та сучасною назвою речовини:

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1) Кислий винний спирт; | а) Оцтова кислота; |
| 2) В'язучий шафран; | б) Ферум (III) оксид; |
| 3) Філософська вовна; | в) Цинк оксид; |
| 4) Купоросна олія. | г) Сульфатна кислота; |
| | д) Етанол. |

(правильна відповідь: 1) а); 2) б); 3) в); 4) г)).

Якщо для створення тестів із вибором однієї правильної відповіді чи встановлення відповідності з навчальної дисципліни «Історія хімії» не виникло проблем, то з тестами на встановлення послідовності ситуація склалась інакше – адже досить важко встановити відкриття яких речовин чи законів становили цілий ланцюжок взаємопов'язаних між собою історичних подій в хімії, створили передумови або стали наслідком певних історичних відкриттів у хімії. Проте вдалося створити й такі тести.

Тести на встановлення послідовності:

1. Встановіть послідовність виникнення вчень грецьких атомістів про елементи – стихії:
 - 1) «Вода» Фалеса з Мілета;
 - 2) «Повітря» Анаксімена з Мілета;
 - 3) «Вогонь» Геракліда з Ефеса;
 - 4) «Земля» Емпідокла з Агрегента;
 - 5) «Елементи – стихії» Арістотеля із Стагіри.(правильна відповідь: 1-2-3-4-5).
2. Розташуйте в історичній послідовності (за часом виникнення) спроби класифікації хімічних елементів вченими:
 - 1) Таблиця Доберейнера;
 - 2) Таблиця Ньюлендса;
 - 3) Таблиця Мейєра;
 - 4) Таблиця хімічних елементів Д.І. Менделєєва;
 - 5) Довга форма періодичної системи, створена Мозлі.(правильна відповідь: 1-2-3-4-5).
3. Встановіть послідовність відкриттів, які передували створенню Сучасного періодичного закону:
 - 1) закон збереження хімічних елементів Лавуазьє;
 - 2) правило тріад Доберейнера;
 - 3) закон октав Ньюлендса;
 - 4) періодичний закон Менделєєва;
 - 5) закон Мозлі.(правильна відповідь: 1-2-3-4-5).

Отже, створення різноманітних тестів для контролю знань здобувачів вищої освіти з навчальної дисципліни «Історія хімії» є необхідним елементом навчального процесу та цікавим засобом мотивації до вивчення хімічної науки. Застосування тестів із відкритою відповіддю в історичному ракурсі забезпечує формування знань студентів із історії відкриття хімічних елементів, передумов хімічних відкриттів, дозволяє усвідомити процес наукового відкриття, як результат діяльності великої кількості вчених; синтезу значної кількості вірних і хибних думок науковців, результат кропіткої експериментальної праці дослідників і навіть значення випадку в становленні світової науки. Тому важливим і необхідним стає застосування тестової форми контролю на всіх етапах вивчення дисциплін професійної підготовки в закладі вищої освіти здобувачами різних рівнів вищої освіти спеціальності 102 Хімія хоч є і непростим завданням і вимагає творчого підходу до цієї проблеми. Проте, як стверджує латинське прислів'я - *Amat victoria curam* – Перемога любить старанність!

1. Форми тестових завдань. Форма подання тестового завдання [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://pidruchniki.com/12590605/informatika/formi_testovih_zavdan_forma_podannya_testovogo_zavdannya

2. Історія хімії: Начальний посібник / О. М. Камінський, Р. О. Денисюк, О. У. Кондратенко, М. В. Чайка, О. С. Євдоченко, О. Ю. Авдєєва. — Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. — 197 с.

НАВЧАЛЬНІ ПРОЕКТИ З ХІМІЇ ЯК ФОРМА НАВЧАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ

Шворак А. В., Юрченко О. М.

Східноєвропейський національний університет ім. Л. Українки,

andreshworak18@gmail.com

Формування ключових компетентностей потребує залучення різноманітних навчальних ресурсів. Репродуктивний метод навчання, коли учень отримував необхідні знання від вчителя та з шкільного підручника, є малоефективним. Він не сприяє прагненню до розвитку творчого мислення, пошуку нових знань, здатності формулювати та розв'язувати завдання. Основним завданням нової української школи є формувати в учнів вміння до самоосвіти: спонукати до роботи з підручником, довідниками, пізнавальною літературою; навчати організовувати пізнавальну діяльність згідно з поставленим теоретичним чи практичним завданням: планувати, добирати потрібні засоби, розраховувати власний час і доводити роботу до завершення, аналізувати і оцінювати результат. Найкращим чином уміння вчитися мотивується, формується й виявляється під час роботи над навчальними проектами.

Навчальні проекти – це спосіб (сутність прийомів, дій учнів в певній послідовності) досягнення дидактичної мети через детальну розробку конкретної теми (розв'язання проблеми, особисто значущої для учнів), яка має завершитися практичним результатом, оформленим певним чином.

Мета навчальних проектів - не просто дати учням знання про досліджувані процеси, а й сформувати у них навички самостійної постановки завдань, способу їх вирішення, вміння проведення досліджень, аналізу отриманих результатів та їх представлення, тобто сформувати ключові компетентності, які необхідні для продовження освіти, успішної діяльності в різних сферах діяльності.

Робота над навчальним проектом передбачає постановку певної проблеми і наступне її розкриття, розв'язання, з обов'язковою наявністю ідеї та гіпотези розв'язування проблеми, чітким плануванням дій, розподілом (якщо розглядається групова робота) ролей, тобто наявністю завдань для кожного учасника за умов тісної взаємодії, відповідальності учасників проекту за свою частину роботи, регулярного обговорення проміжних кроків та результатів.

Типологія проектів:

1) За домінантою в проектній діяльності:

- Дослідницькі;
- Інформаційні;
- Творчі;
- Ігрові;
- Практичні;
- Ознайомчо-орієнтовані;

2) За предметно-змістовими напрямками:

- Монопроекти (в рамках однієї предметної галузі);
- Міжпредметні;

3) За кількістю учасників і характером контактів у проекті:

- Індивідуальні;
- Групові;
- Колективні;
- Шкільні;
- Українські;
- Міжнародні.

4) За терміном виконання проекту:

- Короткотермінові;
- Довготермінові.

Незважаючи на різну тематику проектів, можна виділити такі основні етапи і зміст проектної роботи:

- Пошуковий: визначення теми проекту, пошук та аналіз проблеми, висування гіпотези, постановка цілі, обговорення методів дослідження.
- Аналітичний: аналіз вхідної інформації, пошук оптимального способу досягнення цілі проекту, побудова алгоритму діяльності, покрокове планування роботи.
- Практичний: виконання запланованих кроків.
- Презентаційний: оформлення кінцевих результатів, підготовка та проведення презентації, «захист» проекту.
- Контрольний: аналіз результатів, коригування, оцінка якості проекту.

Найбільш характерні для навчальних проектів організаційні форми робіт:

- Групове обговорення, «мозкова атака», «круглий стіл»;
- Самостійна робота учнів;
- Консультації з керівником проекту;
- Лабораторна робота;
- Творчий звіт, «захист» проекту.

Приклади творчих проектів:

7 кл.: «Хімічні явища в природному довкіллі».

8 кл.: «Вирощування кристалів солей».

9 кл.: «Альтернативні джерела енергії».

«Хімічні явища в природному довкіллі»

Передбачається характеристика явищ, що відбуваються у природі, побуті, при роботі транспорту (авто, авіа і залізничного), під час фізіологічних процесів в організмі.

Від учнів вимагаються уміння:

- спостерігати і визначати тип явища,
- вести протокол спостережень (запис дати, місця і результати спостереження), супроводжуючи його за можливістю ілюстраціями (замальовками, фото - і відеозйомкою),
- мати певні знання з географії, біології, фізики, хімії, основ інформатики. У висновку має бути відмічено:
- природу явища,
- хімічні та фізичні закони, що ілюструє те чи інше явище,
- взаємозв'язок між екологічним станом довкілля і природним явищем, якістю вживаної води і їжі і станом здоров'я.

Приклади рольових проектів:

7 кл.: «Хімічні знання в різні епохи».

8 кл.: «З історії відкриття періодичної системи хімічних елементів».

9 кл.: «Екзотермічні реакції в життєдіяльності живих організмів».

«Хімічні знання в різні епохи»

Передбачається: пошук інформації про різні етапи розвитку хімії (виконуються окремими групами) та її аналіз і порівняння; відстежити еволюцію цивілізацій тих часів, порівняти і проаналізувати зміни, що відбулися у ландшафті, у використанні матеріалу для будівництва, одягу, посуду, прикрас, відношенні до гігієни, їжі тощо.

Від учнів вимагаються уміння:

- оперувати знаннями з історії, мистецтва, географії, біології, хімії; - робити порівняння, аналіз, узагальнення і висновки. У висновку має бути відмічено:
- конкретні ознаки певних епох;
- вплив еволюції цивілізацій на зміни в екологічному стані довкілля з давніх часів до сьогодення.

Приклади дослідницьких проектів:

7 кл.: «Дослідження зміни концентрації вуглекислого газу у класній кімнаті під час занять».

8 кл.: «Вирощування кристалів солей»,

9 кл.: «Хімічний склад жувальних гумок».

«Дослідження зміни концентрації вуглекислого газу у класній кімнаті під час занять»

Передбачається: розроблення приладу для визначення наявності і вимірювання зміни концентрації вуглекислого газу у повітрі кабінету протягом навчального дня; знання лабораторного приладдя.

Від учнів вимагаються уміння :

- проводити математичні обрахунки, експеримент, спостереження, аналіз;
- робити висновок;
- оперувати знаннями з математики, біології, основами здоров'я, фізики, хімії і екології.

У висновку має бути відмічено:

- факт встановлення факту вмісту вуглекислого газу у повітрі, зміни його концентрації (тільки за візуальними спостереженнями), інтенсивність появи каламуті;
- характер впливу на організм (зміни фізіологічних процесів); - необхідність провітрювання кабінету після кожного уроку.

Приклади практико-орієнтованих проєктів:

7 кл.:«Дослідження якості води з різних джерел», «Проблема збереження чистоти водойм»;

8 кл.: «Хімічний склад і використання мінералів»,

«Форми періодичної системи хімічних елементів»;

9 кл.: «Дослідження рН ґрунтів певної місцевості».

«Дослідження якості води з різних джерел»

Передбачається: аналіз лише органолептичних показників (прозорості, запаху, смаку тощо) води для визначення можливості її вживання для різних потреб (як технічної так і для пиття та приготування їжі).

Від учнів вимагаються уміння:

- поводитися з лабораторним посудом, вимірювальними та нагрівальними приладами;
- експеримент, спостереження, аналіз;
- робити висновок;
- оперувати знаннями з географії, біології, фізики, хімії.

У висновку має бути відмічено:

вплив складу (якості) води на здоров'я.

Захист проєктів, як правило, відбувається у формі презентації (7-10 хвилин), у ході якої учень має ознайомити присутніх з результатами своєї роботи. Готуючи презентацію, учень повинен висловитися з таких основних питань: вступ (тема, мета, завдання навчального проєкту), результати навчального проєкту, висновки. Оскільки виконання навчальних проєктів передбачає інтегровану дослідницьку, творчу діяльність учнів, спрямовану на отримання самостійних результатів за консультативної допомоги вчителя, то найвищої оцінки за такий вид навчальної роботи може заслуговувати учень, що не лише виявляє знання, а й демонструє здатність і досвід ефективного застосування цих знань. Оцінювання здійснюється індивідуально, за самостійно виконане учнем завдання. Окрім оцінювання продукту проєктної діяльності, необхідно врахувати психолого-педагогічний ефект: формування особистісних якостей, самооцінки, уміння робити усвідомлений вибір й осмислювати його наслідки

Отже, навчальний проєкт – це одна з форм компетентісно орієнтованих завдань, що реалізується через самостійну активну навчальну діяльність учнів, сприяє розвитку його пізнавальної, дослідницької діяльності, творчого мислення, вміння шукати, аналізувати, співставляти дані, інтерпретувати та представляти результати досліджень.

ДОМАШНІЙ ЕКСПЕРИМЕНТ З ХІМІЇ ЯК ЗАСІБ МОТИВАЦІЇ ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ

Юрченко О.М., Крисько Н.В., Гуз Т.С.

Східноєвропейський національний університет ім. Л. Українки, kaktusminissem@gmail.com

В сучасній українській школі відбувається оновлення змісту і методики навчання. Вивчення хімії базується на компетентнісному підході, завдяки якому учень формується як компетентна особистість, готова до самореалізації в соціумі й особистому житті. Одним із основних завдань такого підходу - навчити учня шукати та аналізувати інформацію, успішно ставити завдання і реалізувати їх, аналізувати і розв'язувати проблеми на основі здобутих знань та досвіду, бути готовим до самонавчання.

Хімія була і буде наукою експериментальною. І одним із ефективних засобів навчання є домашній експеримент з хімії. Домашній експеримент - це індивідуальна практична робота, один з видів самостійної домашньої роботи, що проводиться з використанням речовин, предметів, приладів, що використовуються у домашньому вжитку.

Домашній експеримент повинен зацікавити учня, сприяти розвитку самостійної пізнавальної діяльності. Він повинен містити:

- мотивацію, що є введенням у проблему і відповідає на запитання «з якою метою треба це робити?»;

- формулювання завдання – відповідає на запитання «що саме треба зробити?». Учень має чітко визначити для себе суть завдання: відповісти на запитання, систематизувати перелічені речовини (реакції, умови), позначити, прочитати і висловити думку, обчислити, порівняти, оцінити тощо;

- інформацію (додаткову), необхідну для розв'язання задачі. Ця частина відповідає на запитання «чому?».

- перевірку (критерії) – результат виконання – відповідає на запитання «що, в якій формі треба зазначити?».

Оскільки, домашній експеримент – це самостійна робота учня, то він не повинен бути складним і повинен бути безпечним. Вчитель повинен дати чіткі вказівки щодо правил проведення домашнього експерименту, техніки безпеки під час його виконання, вказати, на що звернути увагу.

Учень має навчитися:

- самостійно сформулювати проблему і поставити завдання,
- опрацювати підручники, дидактичні матеріали, додаткові джерела інформації,
- планувати, добирати потрібні засоби, розраховувати власний час,
- проводити експеримент самостійно,
- оцінювати і аналізувати результати експерименту, спостережувані явища,
- оформляти і представляти результати експерименту.

При домашньому експерименті можуть задіюватися різні види навчальної діяльності – і розрахункові обчислення, і написання рівнянь хімічних перетворень, і робота з підручником та іншою літературою, що мотивує до нових способів отримання і засвоєння знань. І саме головне – домашній експеримент викликає нові враження, позитивні емоції, адже учень вчиться самостійно пізнавати і аналізувати світ, явища, речовини та матеріали чи вже використовувати набуті знання на практиці. Як приклад, розглянемо варіанти домашнього експерименту, які можна запропонувати учням провести під час теми «Розчини» в 9 класі.

Вода як розчинник.

Змішати в посудині кристалічні харчову соду та лимонну кислоту. Суміш перемішайте. Додайте води як розчинника. Що спостерігаєте? Запишіть рівняння хімічних реакцій. Поясніть, чому реакція не відбувалася між сухими речовинами.

Отримання та властивості дисперсних систем.

Дослід 1. Одержання золю каніфолі.

До води в прозорій склянці додають при збовтуванні 1-2 краплі 2%-го розчину каніфолі в спирті. Пропустити крізь отриманий золь світловий промінь від ліхтарика. Спостерігати

збоку світлорозсіяння (конус Тіндаля). Паралельно цей самий дослід зробити з водою. Відмітити різницю світлорозсіяння обома розчинами.

Дослід 2. Отримання колоїдного розчину крохмалю, гелю желатину.

Приготувати колоїдний розчин крохмалю та гель желатину. Пропустити через них промінь світла. Що спостерігаєте? Чому?

Дослід 3. Отримання емульсій.

Приготуйте три склянки. Налийте в першу воду, в другу – розчину мила, а в третю – розчину білка. Додайте в кожен пробірку по 3-5 крапель олії і збовтайте. Спостерігайте утворення і відносну швидкість руйнування емульсій.

Дослід 4. Отримання пін.

Налийте в посудину воду і через капілярну трубочку продувайте повітря. Повторіть дослід, замінивши воду розчином мила. В якому випадку утворюється піна? Додайте до піни розчин оцту. Як це вплинуло на стійкість піни?

Дослід 5. Отримання суспензії.

В прозорій посудині перемішайте порошок крейди чи подрібнений ґрунт з водою. Яка дисперсна система утвориться. Пропустіть через неї світло від ліхтарика. Чому така система каламутна?

Учень при виконанні такого експерименту знайомиться з різними типами дисперсних систем, їх стійкістю, особливостями пропускання світла, вчиться робити висновки про зв'язок між розмірами та стійкістю систем, особливостями світлорозсіяння.

Вирощування солей.

Учням пропонується виростити вдома кристали з різних солей (кухонної солі, мідного купоросу), помістивши затравку на нитці чи на дно посудини.

Учні вчать готувати насичений розчин, спостерігають, що розчинність більшості солей при підвищенні температури зростає, замальовують кристали різної форми. Можна запропонувати виписати з довідника дані, про кристалічні ґратки отриманих кристалів.

Кислоти на основі на кухні.

Учням пропонується з допомогою індикаторного паперу дослідити рН наявних в дома продуктів. Наприклад, прикласти індикаторний папір до зрізу яблука, лимона, нанести краплину оцту, кислого молока, світлозабарвленого соку, розчину харчової соди, миючого засобу. Дані записати в таблицю, визначити характер середовища.

Дослідження середовища шампуню, мила, прального порошку.

Дослідити рН шампуню, господарського та косметичного мила, прального порошку. Якою є кислотність миючих засобів? Яким милом краще користуватися?

Застосування природних об'єктів як кислотно-основних індикаторів.

Кожному учню можна дати окремий природний об'єкт, наприклад сік вишні, малини, чорниці, червоної та чорної смородини, капусти червонокочанної, буряку столового, чаю каркаде, чаю чорного та ін. Додати до отриманих індикаторів розчин оцту, соку лимона, соди харчової, рідкого мила, прального порошку й спостерігати за зміною забарвлення. Пояснити спостережувані зміни і зробити висновок про доцільність використання тієї чи іншої речовини як природного індикатора.

Виявлення карбонатів.

Пропонується дослідити вміст карбонатів в соді, шкарлупі курячого яйця, крейди, додавши до них розчину оцту, лимонної кислоти, соку лимону. Що спостерігається? Чому?

Видалення накипу з поверхні побутових приладів.

Запропонувати видалити накіп з поверхні чайника розчином лимонної кислоти. Пояснити спостережуване явище. Які ще речовини можна використати для видалення накипу.

Кількість досліджень для домашнього експерименту можна запропонувати безліч. Головне - домашній експеримент повинен бути цікавим, щоб зацікавити учня, сприяти розвитку його пізнавальної діяльності. З допомогою експерименту учень вчиться пізнавати навколишній світ, мислити та аналізувати.

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	5
MAGA I. M., MOLCHANOVA S. G. USING AN AZO COUPLING REACTION TO DETERMINE 4-AMINO-3-TRIFLUOROMETHYL BENZONITRILE BY METHOD HPLC.....	6
Альохіна Т. М. ОСОБЛИВОСТІ АНТРОПОГЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗУ ПІВНІЧНОГО ПРИАЗОВ'Я.....	7
Андрощук О. О., Юрченко О. М. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРИТІВ У КОВБАСАХ ТМ «ДМИТРУК»	10
Бабчук Л. Р. ВИКОРИСТАННЯ ЯБЛУЧНОГО ПЕКТИНУ ЯК АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦІЇ СПОЛУК КАДМІЮ, ЩО ПОТРАПАЮТЬ У ЛЮДСЬКИЙ ОРГАНІЗМ З НАПОЯМИ	12
Баранова Н. А., Юрченко О. М. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРЧИСТОГО АНГІДРИДУ В СУХОФРУКТАХ.....	14
Бащак О. Є., Ковальчук І. А. ЗАЛІЗОВМІСНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ВІД УРАНУ (VI).....	16
Бойко В. І., Шафорост Ю. А. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОЗОНУ В ФІЗІОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ.....	17
Ваньо М. П., Тимошук О. С. 1-[5-(3-НІТРОБЕНЗИЛ)-1,3-ТІАЗОЛ-2-ІЛ]АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛ – НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ.....	19
Видюк Н. С., Видюк Т. О., Гриценко І. О., Левковець С. І. ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ПИТНОЇ ВОДИ	22
Герцик О. М., Гула Т. Г., Демчина Т. Р., Пандяк Н. Л., Сеньків Н. П. КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ МОДИФІКОВАНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІУ У РОЗЧИНІ НАТРІЙ ХЛОРИДУ	23
Даценко В. В. ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ ПРИРОДНУЮ СРЕДУ	26
Довганич Л. І., Юрченко О. М. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІКОТОКСИНІВ В ЗЕРНОВИХ ПРОДУКТАХ ТА КОРМАХ.....	29
Жилко В. В., Климашевич Н. В. ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОННЫМ КРАСИТЕЛЕМ ПИРОНИН G.....	31
Заблоцька О. С., Бобкова В. В. МЕТОД ПОЛІМЕРАЗНОЇ ЛАНЦЮГОВОЇ РЕАКЦІЇ: ЛАБОРАТОРНА ДІАГНОСТИКА ВІРУСУ ПАПІЛОМИ ЛЮДИНИ.....	33
Заблоцька О. С., Гуца С. В. МЕТОД ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ: ВИЗНАЧЕННЯ ВРОДЖЕНИХ ПАТОЛОГІЙ АМІНОКИСЛОТНОГО ОБМІНУ ЛЮДИНИ	34
Карпенко К. И., Шовковая З. В., Клименко Л. Ю. РАЗРАБОТКА УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИМОРАЗОЛА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	36
Коваль І. З. ОЧИЩЕННЯ МІКРОБНОЇ СИСТЕМИ В ЧАСІ ПІСЛЯ ЇЇ ОБРОБКИ АРГОНОМ І КАВІТАЦІЄЮ	37
Кондратенко О. У., Кичкирук О. Ю. ВИВЧЕННЯ СОРБЦІЇ ДЕЯКИХ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ КРЕМНЕЗЕМНИМИ КОМПОЗИТАМИ.....	38
Кушнар'ова Т. О., Сорокін Є. Л. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОКСУ З ДОМІШКОЮ СЛАБКООКСИДНОГО ВУГІЛЛЯ ПЕВНОЇ ГУСТИНИ	39
Литвин Т. В., Юрченко О. М. ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ПИТНОГО МОЛОКА	41
Луганська О. В., Губенко А. А. КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК ОСНОВНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА РІЗНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ	43
Луганська О. В., Мелещенко В. О. КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ У ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ ОПТИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ	44
Олексій Ю. А., Фіткаленко Г. В., Марійчак О. Ю., Розанцев Г. М., Радю С. В. СТАН ІОНІВ ВОЛЬФРАМУ(VI) У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ «ТРИСОЛЬ» ІЗ РІЗНИМ ЗНАЧЕННЯМ pH.....	46
Онищук О. О., Приступа І. В. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРИТІВ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ І М'ЯСНИХ ПРОДУКТАХ.....	48
Онищук О. О., Соколовська Л. П. ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ПРИРОДНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ	50
Ридчук П. В., Бабін В. О., Карпач О. І., Тимошук О. С. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРІДІЮ (IV) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ	52
Савчук Т. І., Арсенюк О. С., Кормош Ж. О., Корольчук С. І. КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У СОКАХ	54

Савчук Т. І., Засць С. М., Кормош Ж. О., Корольчук С. І. КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКІВ У НАПОЯХ.....	55
Савчук Т. І., Кухарик В. А., Кормош Ж. О., Корольчук С. І. ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИСПОЛУК У КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБАХ.....	56
Савчук Т. І., Мельник І. А., Кормош Ж. О., Корольчук С. І. ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ У КОВБАСНИХ ВИРОБАХ.....	57
Савчук Т. І., Свіргун І. В., Кормош Ж. О., Корольчук С. І. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСЕРВАНТІВ У НАПОЯХ.....	58
Свищова Я. О. ВСТАНОВЛЕННЯ ВМІСТУ КАДМІЮ ТА ПЛЮМБУМУ В ГРУНТАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ЗА ДОПОМОГОЮ РІЗНОРІДНИХ АСОЦІАТІВ.....	59
Свищова Я. О. ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ЇХ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ	62
Слаб'як О. І., Іванчук І. М., Микитенко О. Є. РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ ВЕРХ/УФ-МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ЕФАВІРЕНЦУ В СЕЧІ.....	65
Твердохліб М. М., Гомеля М. Д. СУМІШ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗЛІЗА ..67	
Ткач В. В., Кушнір М. В., де Олівейра С. С., Агафонова О. В., Іванушко Я. Г., Омельченко Н. М., Ягодинець П. І. ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АНТИДІАБЕТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ВІДАГЛІПТИНУ ТА МЕТФОРМІНУ НА НАНОЧАСТИНКАХ ПОЛІМЕРНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІУ З ПОЛІВЕДЕЛОЛАКТОНОМ	68
Ткач В. В., Кушнір М. В., де Олівейра С. С., Агафонова О. В., Іванушко Я. Г., Фігейра Чікуала Е., Ягодинець П. І., Кормош Ж. О. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІБОТЕНОВОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ КОМПЗИТОМ ПОЛІ(ПІЗОПРОПІЛАНІЛІНУ) ТА ВАНАДІЙ (ІІІ) ОКСИГІДРОКСИДОМ	69
Ткач В. В., Кушнір М. В., де Олівейра С. С., Агафонова О. В., Іванушко Я. Г., Фігейра Чікуала Е., Ягодинець П. І., Кормош Ж. О. ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІТ-ІОНУ НА ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ ДОПОВАНИМ ПОЛІГРАМІНОМ.....	70
Ткач В. В., Кушнір М. В., де Олівейра С. С., Листван В. В., Дитинченко І. М., да Сілва А. О. Ягодинець П. І. ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АМАВАДИН-ІОНУ ЧЕРЕЗ ДОПУВАННЯ НИМ ПОЛІМЕРІВ ДЕЯКИХ ГІДРОХІНОНИХ СПОЛУК	71
Федяєв Ю. М., Міщенко Н. В., Богза С. Л., Ситник Н. С. ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВИМІРЮВАНЬ ВМІСТУ ДОМІШОК У ПРОБАХ МІДІ ОПТИКО-ЕМІСІЙНИМ МЕТОДОМ	73
Хоботова Е. Б., Цибань А. П., Сніткіна А. І. ЕКОЛОГІЧНА СИТУАЦІЯ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ПЕСТИЦИДІВ У СІЛЬСЬКИХ ГОСПОДАРСТВАХ ЛОЗІВСЬКОГО РАЙОНУ ХАРКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ	74
Шкарлат Г. Л., Клименко Л. Ю., Шовкова З. В., Костина Т. А. РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ ВЭЖХ/ДМД-МС-МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТРОНИДАЗОЛА	77
Шовкова О. В., Клименко Л. Ю., Шовкова З. В., Яременко В. Д. РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ ГРХ/ПІД-МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ СЕKNІДАЗОЛУ В СЕЧІ.....	78
Юрченко О. М., Сабанюк А. Ю. ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВОЛОГИ, КРОХМАЛЮ ТА СОЛІ В КОВБАСАХ ТМ «ДМИТРУК»	79
Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПІВ СИСТЕМИ НАССР У СФЕРІ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ МОЛОЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	82
Яцков М. В., Корчик Н. М., Кирилюк С. В. ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК	85
Яцков М. В., Корчик Н. М., Хома К. М. ОРГАНІЗАЦІЯ ГАЛЬВАНІЧНОЇ ДІЛЯНКИ З КОМПОНУВАННЯМ ТИПОВИМИ СПЕЦІАЛІЗОВАНИМИ МОДУЛЯМИ	88
Яцков М. В., Мисіна О. І. УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТКИ ФЕРОМАГНІТНОЇ ФРАКЦІЇ ДОМІШОК У ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	90
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	88
BONDARENKO M. E., SILENKO P. M., SOLONIN YU. M., GUBARENI N. I., KHYZHUN O. Y., OSTAPOVSKAYA N. Y., FROLOVA M. A. DEPOSITION O-DOPED CARBON NITRIDE ON RUTILE NANOPOWDER BY THERMAL CVD MELAMINE	93

BONDARENKO M. E., SILENKO P. M., SOLONIN YU. M., GUBARENI N. I., KHYZHUN O. Y., OSTAPOVSKAYA N. Y., FROLOVA M. A. OPTICAL PROPERTIES OF CARBON NITRIDE OXIDE AND O-DOPED CARBON NITRIDE AS PERSPECTIVE MATERIALS FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATION	95
BONDARENKO M. E., SILENKO P. M., SOLONIN YU. M., GUBARENI N. I., KHYZHUN O. Y., OSTAPOVSKAYA N. Y., FROLOVA M. A. SIMULTANEOUSLY SYNTHESIS G-C₃N₄/TiO₂ COMPOSITE FILMS ON TITANIUM SUBSTRATE FOR HYDROGEN EVOLUTION PHOTOELECTRODES	97
GET'MAN E. I., ARDANOVA L. I., RADIO S. V. PREDICTION OF SUBSTITUTION LIMITS AND STABILITY OF THE SOLID SOLUTIONS BASED ON ORTHOVANADATES OF RARE-EARTH ELEMENTS	99
KHALYAVKA T. A., MANULOV E. V., SHCHERBAN N. D., SHYMANOVSKA V. V. STRUCTURAL, TEXTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF CERIUM DOPED BaTiO₃/TiO₂ NANOCOMPOSITES	101
ROIK N. V., BELYAKOVA L. A. MESOPOROUS SILICAS WITH pH-RESPONSIVE SURFACE STRUCTURES FOR CONTROLLED RELEASE OF DOXORUBICIN	102
Гончар О. М. МОДИФІКОВАНИЙ МОНТМОРИЛОНІТ З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЮ АМІНОГРУПАМИ ПОВЕРХНЕЮ	105
ГОРБИК П. П., ДУБРОВІН І. В., АБРАМОВ М. В. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ІТЕРБІЙ-ІТТРИЄВИХ ФЕРРОГРАНАТІВ	108
ГОРИНЬ А. М., РОМАКА Л. П., СТАДНИК Ю. В. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКУТЕРУДИТУ CoSb₃, ЛЕГОВАНОГО АКЦЕПТОРНОЮ ДОМШКОЮ Cr	109
ГУЗЕНКО Н. В., ГАБЧАК О. Л. КОНТРОЛЬОВАНИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ В ФОРМІ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК МІКРОННОГО РОЗМІРУ	110
ДАНИЛЯК М.-О. М., БОЙЧИШИН Л. М., ХРУЩИК Х. І. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ВІДПАЛЕНИХ АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy)	113
ДЕЙНЕКА К. Ю. РОЗМАХ АВТОКОЛИВАНЬ ПОЛІЗЕРНИСТОГО ЗАПОВНЕННЯ ОБЕРТОВОГО БАРАБАНА	114
ДИМИТРИУК Т. М., МАКАРОВА К. В., КРУЧКО І. М. ВПЛИВ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВУГІЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	118
ДУБРОВІНА Л. В., ВИШНЕВСЬКИЙ О. А., ДУБРОВІН І. В., ОГЕНКО В. М. МОДИФІКУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ПІРОВОУГЛЕЦЕМ З КАРБОНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ	116
ДУДАРКО О. А., КОБИЛИНСЬКА Н. Г., МАЙДАН М., ТЬОРТИХ В. А. ФУНКЦІОНАЛЬНІ МЕЗОПОРИСТІ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В СОРБЦІЇ	122
ЖДАНОВ В. С., КАРПОВ В. Ю., НОСКО О. А. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЛИТИХ ПОРИСТИХ МЕТАЛІВ У САМОЗМАЩУВАЛЬНИХ ПІДШИПНИКАХ	125
ЖДАНОК Н. В. ОДЕРЖАННЯ ЗАЛІЗОВІСНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ЗАХИСТУ ПІДЗЕМНИХ ВОД	127
ЖИГАЙЛО М. М., ДЕМЧИНА О. І., ЄВЧУК І. Ю. ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ПОЛІАКРИЛАТ-КРЕМНЕЗЕМНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МЕМБРАН	128
КОРОЧКОВА Т. Е., МАШИРА В. А., РОЗЕНБАУМ В. М. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОТОКА, СОЗДАВАЕМОГО БРОУНОВСКИМ МОТОРОМ С МАЛЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ	130
КОРОЧКОВА Т. Е., ШКОДА Н. Г., РОЗЕНБАУМ В. М. ОДНОСТОРОННЕЕ УШИРЕНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ БРОУНОВСКОГО МОТОРА	132
КУСЯК А. П., СВИРИДУК К. П., КОСТРИЦЯ О. М., ПЕТРАНОВСЬКА А. Л., ГОРБИК П. П. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАННЯ СОРБЦІЇ НОРМАЛЬНОГО ІМУНОГЛОБУЛІНУ ЛЮДИНИ НА ПОВЕРХНІ Fe₃O₄	135
КУСЯК Н. В., СВИРИДУК К. П., ОПАНАШУК Н. М., ЯНОВИЧ І. В., ПОЛІЩУК А. О., ГОРБИК П. П., ПЛАКСЮК Т. С. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ СКЛАДУ Fe₃O₄/C₆₀	136
МАЛЫШЕВА Т. Л., ТОЛСТОВ А. Л. ВЫСОПРОЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ	141
МАХНЕВИЧ Д. С., КАМІНСЬКИЙ О. М., ГОРБИК П. П. АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ Pt²⁺ МАГНІТОЧУТЛИВИМ НАНОКОМПОЗИТОМ Fe₃O₄/Г-АПС	141
НЕНАСТИНА Т. О., ВЕДЬ М. В., САХНЕНКО М. Д., ФОМІНА Л. П., ПРОСКУРІНА В. О. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ	143

ПАСНТКО В. В., МАТКОВСЬКИЙ А. К. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДИСПЕРСНИХ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМНИХ ТА КРЕМНЕЗЕМНИХ НОСІВ ДЛЯ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН	145
Ройк Н. В., Бєлякова Л. О., Дзязько М. О. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТИХ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО АЗОБАРВНИКІВ	147
СЕВОСТЬЯНОВ С. В., ВІРНИЙ Д. В., КИСЛЬ Д. В., РУДЬКО Г. Ю., ВАСІН А. В., ТЬОРТИХ В. А., НАЗАРОВ О. М. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТОЧОК СИНТЕЗОВАНИХ ХІМІЧНИМ ТА ПІРОЛІТИЧНИМ МЕТОДАМИ	150
СЕЛЕЗЕНЬ А. О., НЕБОЖУК М. Б., ПІСКАЧ Л. В. ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ ПРИ 570 К ТА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Ti}_2\text{CdSnSe}_4$	152
СІГАРЬОВА Н. В., ГОРЕЛОВ Б. М., МІСЧАНЧУК О. В., МЕЛЬНИЧУК О. Г., ФАЙНЛЕЙБ О. М. ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ ЗА МАЛОГО ВМІСТУ НАНОЧАСТИНОК МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ ТА КРЕМНЕЗЕМУ	154
ТАМАРКІНА Ю. В., ФРОЛОВА І. Б., ЧЕРНИШОВА М. І., КУЧЕРЕНКО В. О. ФОРМУВАННЯ НАНОПОР ПРИ ТЕРМОЛІЗІ БУРОГО ВУГІЛЛЯ З ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ	157
ТЕРЕЦЬ М. І., ДЕМ'ЯНЕНКО Є. М., КУЦЬ В. С., СЕМЕНЦОВ Ю. І., КАРТЕЛЬ М. Т. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВУГЛЕЦЕВИХ ГРАФЕНОПОДІБНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ НА СТІЙКІСТЬ ТА МІЦНІСТЬ КАПРОНВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	160
ТОМІНА В. В., СТОЛЯРЧУК Н. В., ДУДАРКО О. А., МЕЛЬНИК І. В. ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ КРЕМНЕЗЕМНИХ АДСОРБЕНТІВ З ЕТИЛЕНДІАМІНТРИОЦТОВОКИСЛОТНИМИ (ЕДТА) ГРУПАМИ	163
ЧЕРНЮК О. А., ЖУРАВСЬКИЙ С. В., СЕМЕНЦОВ Ю. І., КАРТЕЛЬ М. Т. СИНТЕЗ СКЛАДНОГО МЕТАЛОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ РОСТУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ПІРОГЕННИМ МЕТОДОМ	166

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....169

BELYAKOVA L. A., LYASHENKO D. YU., GREBENYUK A. G. THE INTERACTION OF BENZENE CARBOXYLIC ACIDS WITH β -CYCLODEXTRIN IN AQUEOUS SOLUTIONS AND ON SILICA SURFACE	169
SHAPOVALOV S. A. SUPRAMOLECULAR ASSOCIATES OF QUINALDINE BLUE IN SOLUTIONS	172
SOZANSKYI M. A., STADNIK V. E., GUMINLOVYCH R. R., SHAPOVAL P. YO., YATCHYSHYN YO. YO. QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ FORMING AT HgSe FILMS SYNTHESIS FROM POTASSIUM IODIDE WATER SOLUTION	175
АНДРЮК Т. В., ЧАЙКА М. В., ДЕНИСЮК Р. О., ТІТОВ Ю. О. ХІМІКО-МЕХАНІЧНА ВЗАЄМОДІЯ ПОВЕРХНІ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ З БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ	177
АНТРАПЦЕВА Н. М., ДЖИМА Є. О. КОЛИВАННЯ ЗВ'ЯЗАНОЇ ВОДИ В МАНГАНУ(II)-ЦИНКУ ГІДРОГЕНФОСФАТАХ ТРИГІДРАТАХ	179
БЕЛЯКОВА Л. А. СОРБЦИОННАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАГЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	180
ВІКАРЧУК А. А. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ТРАВНИКАМИ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ОКСАЛАТНА КИСЛОТА}$	183
ВОЛКОВА Л. К., ОПЕЙДА Й. О. СЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЙ АЛКАНІВ І ЦИКЛОАЛКАНІВ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОФІЛІВ	185
ГЕРАСИМЧУК С. І., МЕЛЬНИК Г. В., ПАВЛОВСЬКИЙ Ю. П. ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПРУЖНОСТІ ПАРИ ДИМЕТИЛКАДМІО, ДИМЕТИЛТЕЛУРУ ТА ЇХ ЕКВІМОЛЯРНОГО РОЗЧИНУ	184
ГОРЯЧА М. М., НИЧИПОРУК Г. П., СЕРКІЗ Р. Я., ПЬОТТГЕН Р., ЗАРЕМБА В. І. СИСТЕМИ $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$)	189
ДУБИНА Т. М. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ТРАВЛЕННІ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ В РОЗЧИНАХ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ОКСАЛАТНА КИСЛОТА}$	191
ДУВАНОВА Е. С., ПОПОВСЬКА О. Ю., РАДІО С. В., РОЗАНЦЕВ Г. М. ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ ($Z = 1,00$) - $\text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, ($C_w = 0,01$ МОЛЬ/Л), $I(\text{NaNO}_3) = 0,1$ МОЛЬ/Л	193
ЕФИМОВА И. В., СМІРНОВА О. В. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕННЯ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ	194
КАРАНКЕВИЧ Е. Г., СУЩИЦ А. Г., КУВАЕВА З. И. ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ БОКОВОЙ ЦЕПИ НА СОРБЦИЮ АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ КАТИОНИТОМ	197

КОЗАК В. С., ІВАЩЕНКО І. А., ОЛЕКСЕЮК І. Д. ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$	200
КОНИК М. Б., РОМАКА Л. П., СТАДНИК Ю. В., СЕРКІЗ Р. Я. ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ $\text{Lu}-\text{V}-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}$ ПРИ 870 К.....	201
КУЦИЙ А. В., МАНІЛЕВИЧ Ф. Д. ВПЛИВ ДОБАВОК ТИТАНУ ТА ГАФНІЮ НА АКТИВНІСТЬ WC -КАТОДІВ ПРИ ВИДІЛЕННІ ВОДНЮ З КИСЛОГО РОЗЧИНУ	204
ЛИСІН В. І., КОВАЛЕНКО І. В., ВЛАСЕНКО Н. Є. ПРИРОДА ПРОВІДНОСТІ СИНТЕЗОВАНОГО НАНОРОЗМІРНОГО МЕТАТАНТАЛАТУ КАЛІЮ (KTAO_3).....	207
МАРІЙЧАК О. Ю., РОЗАНЦЕВ Г. М., РАДІО С. В. ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА СИНТЕЗ НАТРІЮ БІС-ПЕНТАВОЛЬФРАМОТУЛІАТУ $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$	209
МАРЧУК О. В., МЕЛЬНИЧУК Х. О., ПОЗНАНСЬКА М. М., ГУЛАЙ Л. Д., ОЛЕКСЕЮК І. Д. СИСТЕМИ $\text{NiS} - \text{Tb}(\text{Ho})_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К.....	212
МИХАЛЧУК В. М., ФЕДИНА Л. О., ФЕДОРЧУК А. О., ФЕДИНА М. Ф. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{GdFe}_{0,35(3)}\text{Ge}_2$	215
НЕДІЛЬКО С. Г. , ЧУМАК В. В., ТІТОВ Ю. О. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ЛЕГОВАНОГО ПРАЗЕОДИМОМ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОГО $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ПРИ ЗБУДЖЕННІ ВУФ ТА УФ СИНХРОТРОННИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ	218
ПЕРЛОВА О. В., ДЗЯЗЬКО Ю. С., ІВАНОВА І. С., МАРТОВИЙ І. С., ПАЛЬЧИК О. В. СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ СПОЛУК ЦИРКОНІЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ..	221
ПЕТРИШИН Н. Ю., РЕШЕТНЯК О. В. ВПЛИВ pH – СЕРЕДОВИЩА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ/ВІДНОВЛЕННЯ ГЛЮКСАЛЮ	223
ПИЛИПЕНКО М. А., НИКИФОРОВА О. М. МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТА СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ ПАР У РОЗЧИНАХ КОСМЕТИЧНИХ МИЮЧИХ ЗАСОБІВ, ОБРАНИХ ЗА ДАНИМИ СОЦІАЛЬНОГО ОПИТУВАННЯ	225
ПОНОМАРЬОВ В. К., МОШАРЕНКОВА О. В., БУТЕНКО С. В., ШАПОВАЛОВ С. А. ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОЇ АСОЦІАЦІЇ ПІНАЦІАНОЛУ З ПАР ТА БАРВНИКАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ	227
РАКИТСЬКА Т. Л., КЮСЕ Т. О., НАЗАР А. П. ХЕМОСОРБЦІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ ПРИРОДНИМ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ, МОДИФІКОВАНИМ АЗОТОВІСНИМИ ОСНОВАМИ ТА ЛУГАМИ	230
РОМАНОВСЬКА К. С., СТРУТИНСЬКА Н. Ю., СЛОБОДЯНИК М. С. ІЗОВАЛЕНТЕ ЗАМІЩЕННЯ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ СТРУКТУРИ $\text{KSrV}_2(\text{PO}_4)_3$ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ	231
САЄВИЧ О. В., ЧЕРНУШЕНКО Е. А. ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛАГЕНА	232
СЕНЧИЛО Є. В. ВПЛИВ ПРИРОДИ ТЕМПЛАТУ І СОРБОВАНИХ ІОНІВ НА СТРУКТУНО-АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ТА ФОСФАТУ ЦИРКОНІЮ.....	233
СТЕЦЬКІВ А. О., ПАВЛЮК В. В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ $\text{Tb}-\text{Li}-\text{Sn}$	236
ТИЩЕНКО П. В., ІВАЩЕНКО І. А., ГУЛАЙ Л. Д., ОЛЕКСЕЮК І. Д. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕТРАРНОЇ ФАЗИ $\text{Cu}_{1,25}\text{Ga}_2\text{In}_{4,25}\text{S}_{10}$	237
ТРУБА А. С., РАКИТСЬКА Т. Л., ДЖИГА Г. М., ГЕРЕГА Д. А. КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ CoSL_2/PI -БЕНТ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ	240
ФІЛІПОВА П. О., АНТРАПЦЕВА Н. М. ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ ВИЛУЧЕННЯ ТА СКЛАДУ КИСЛОТНОГО КОМПОНЕНТУ ПРОДУКТІВ ЗНЕВОДНЕННЯ ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ	243
ЧАЙКА М. В., ТОМАШИК З. Ф., ДЕНИСЮК Р. О., ПАНАСЮК Д. Ю., ТОМАШИК В. М. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ CdTe ТА $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ}$	245
ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ.....	248
КАШАЕВА М. V., Pilyo S. G., Zhirnov V. V., Brovarets V.S. <i>IN VITRO</i> ACTIVITY OF NOVEL 1,3-OXAZOLE DERIVATIVES AGAINST HUMAN CYTOMEGALOVIRUS	249
БРАЖКО К. В., ГОРІШНІЙ В. Я., МАТІЙЧУК В. С. ХЛОРОАЦЕТАМІДОТІАЗОЛИ В СИНТЕЗІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН.....	252
ВАСИЛЕНКО В. Ю., БЕССАРАБОВ В. І. МОДЕЛЮВАННЯ ДЕКОНТАМІНАЦІЙНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕРЕКИСУ ВОДНЮ	253

Веклич Т. О., Шкрабак О. А., Гольден О. В. КІНЕТИЧНИЙ МЕХАНІЗМ ІНГІБУВАННЯ Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРАЗИ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ МІОЦИТІВ МАТКИ КАЛІКС[4]АРЕНОМ C-956.....	255
Велігіна Є. С., Качасва М. В., Пілюс С. Г., Мітюхін О. П., Гуренко А. О., Броварець В. С. 7-(1,4-ДІАЗЕПАН)-ЗАМІЩЕНІ [1,3]ОКСАЗОЛО[4,5- <i>b</i>]ПІРИМІДИНИ: СИНТЕЗ ТА <i>IN VITRO</i> СКРИНІНГ ПРОТИРАКОВОЇ АКТИВНОСТІ	257
Гайдай А. Р., Вакулюк П. В., Фуртат І. М., Мурланова Т. В., Блясва О. М., Голуб О. А. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТРИЦЬ МОДИФІКОВАНИХ АНТИМІКРОБНИМИ ПРЕПАРАТАМИ	260
Година Д. М., Рогальський С. П., Ковалшин В. В., Благодатний В. М., Метелиця Л. О. СИМЕТРИЧНІ ТА АСИМЕТРИЧНІ ІМІДАЗОЛІЄВІ ІОННІ РІДИНИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИБАКТЕРІАЛЬНІ АГЕНТИ ПРОТИ АНТИБІОТИКОРЕЗИСТЕНТНИХ ШТАМІВ <i>E. COLI</i>	263
Горішний В. Я., Мандзюк Л. З., Матійчук В. С., Обушак М. Д. СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ 5-[4-(2-АРИЛ-1,10В-ДИГІДРОПІРАЗОЛО[1,5- <i>c</i>][1,3]БЕНЗОКСАЗИН-5-ІЛ)БЕНЗИЛІДЕН]-1,3-ТІАЗОЛІДІН-4-ОНІВ	266
Зубрицька Л. О., Антонюк О.М. ТРАНС-ЖИРИ І ЇХ ЗГУБНА ДІЯ НА ЛЮДСЬКИЙ ОРГАНІЗМ	267
Зубрицька Л. О., Сокур Ю. О., Зубрицька Т. Р. ГІАЛУРОНОВА КИСЛОТА – ПЕРСПЕКТИВНЕ ДЖЕРЕЛО ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ	270
Кленіна О. В., Зіменковський Б. С., Павлик О. Р., Огурцов В. В., Чабан Т. І. ПРОГНОЗУВАННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ N ³ ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 3 <i>H</i> -ТІАЗОЛО[4,5- <i>b</i>]ПІРИДИН-2-ОНУ	273
Кленіна О. В., Огурцов В. В., Голос І. Я. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА <i>IN SILICO</i> МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ МЕТАБОЛІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЧОВИН	276
Козакевич Р. Б., Тьортіх В. А. ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	278
Манчик Е. А., Лопатик Д. В. ЦИНКОВАЯ СОЛЬ DL-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	282
Матійчук Ю. Е., Горак Ю. І., Чабан Т. І., Огурцов В. В., Матійчук В. С. ДИЗАЙН КОМБІНАТОРНОЇ БІБЛІОТЕКИ ПОХІДНИХ 5-(1,3-БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)-2-ФУРИЛМЕТИЛЕНУ ТА ПРОТИПУХЛИННІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК.....	284
Осадчук Т. В., Кібірів В. К., Шиберін О. В., Велігіна Є. С., Абдурахманова Е. Р., Броварець В. С. СИНТЕЗ І ВИВЧЕННЯ ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ 1,3-ОКСАЗОЛУ - НОВИХ ІНГІБІТОРІВ ФУРИНУ	286
Синенко В. О., Сливчук С. Р., Броварець В. С. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИПУХЛИННОЇ АКТИВНОСТІ ПОХІДНИХ 1,3-ТІАЗОЛУ	289
Стасевич М. В., Зварич В. І., Спрейс Д. Р., Новіков В. П. S-(9,10-ДІОКСОАНТРАЦЕНІЛ)ДИТІОКАРБАМАТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИТРОМБОТИЧНІ ЗАСОБИ	292
Толкунов А. С., Толкунов В. С., Смирнова О. В., Толкунов С. В. СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТ РЯДУ БЕНЗОФУРО[3,2- <i>D</i>]ПІРИМІДИНІВ, БЕНЗОТІЄНО[3,2- <i>D</i>]ПІРИМІДИНІВ І ПІРИМІДО[4,5- <i>B</i>]ІНДОЛІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ БЛОКАТОРІВ NMDA-РЕЦЕПТОРІВ.....	295
Толкунов В. С., Толкунов А. С., Смирнова О. В., Толкунов С. В. СИНТЕЗ ГЕТЕРОАНАЛОГІВ ПРОТИРАКОВИХ ПРЕПАРАТІВ GEFITINIB І ERLOTINIB	296
Толкунов В. С., Толкунов А. С., Смирнова О. В., Толкунов С. В. СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ 2-АМІНОБЕНЗОКСАЗОЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ.....	298
Труш М. М., Калашнікова Л. Є., Рогальський С. П., Благодатний В. М., Метелиця Л. О. ДОВГОЛАНЦЮГОВІ СОЛІ ГУАНІДИНІЇ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ПРОТИГРИБКОВІ ПРЕПАРАТИ	300
Холодняк О. В., Ставицький В. В. СПРЯМОВАНИЙ ПОШУК РІСТРЕГУЛЯТОРІВ З ПРОТИГРИБКОВОЮ АКТИВНІСТЮ СЕРЕД <i>N-N'</i> -ДИЗАМІЩЕНИХ ТІО- ТА СЕМИКАРБАЗИДІВ	302
Циганкова В. А., Андрусевич Я. В., Штомпель О. І., Копп В. М., Велігіна Є. С., Пілюс С. Г., Качасва М. В., Броварець В. С. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛО[1,5- <i>A</i>][1,3,5]ТІАЗИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН МОРКВИ (<i>DAUCUS CAROTA SUBSP. SATIVUS</i>) СОРТУ ОЛЕНКА	303
Шабеликін О. В., Волошенюк М. О., Мержиєвський Д. О., Шабеликіна О. В., Броварець В. С. СИНТЕЗ НОВИХ ОКСАЗОЛІЛЗАМІЩЕНИХ ОКСИГЕНОВІСНИХ БІОГЕТЕРОЦИКЛІВ	308

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК.....310

KLIMKO Y. E., SEMENOVA I. G. SYNTHESIS AND APPLICATION OF SOME ADAMANTYLCONTAINING DERIVATIVES OF NATURAL α -AMINOACIDS	311
LYSTVAN V. V., LYSTVAN V. M. AN INTERACTION OF CARBOXYLIC ACIDS WITH PHENOLS IN THE PRESENCE OF PHOSPHORYL CHLORIDE	312
MARCHENKO K., ZAMIGAYLO L. , KOLOS N. MELDRUM ACID IN REACTIONS WITH BENZALDEHYDE DERIVATIVES AND 2,6-DIAMINOPYRIMIDINE-4-OLS	315
АБДУРАХМАНОВА Е. Р., ВЕЛІГІНА Є. С., ПІЛЬО С. Г., БРОВАРЕЦЬ В. С. 7-ППЕРАЗИН-1-ІЛ[1,3]ОКСАЗОЛ[4,5- <i>D</i>]ПІРИМІДИНИ ЯК НОВІ АНТИРАКОВІ АГЕНТИ	316
АНДРОЩУК С. П., ПИЛИПЕНКО Т. М. ГЛЮКОЗИДИ ЯК КОМПОЗИЦІЙНІ СКЛАДОВІ КОСМЕТИЧНИХ ПРОДУКТІВ	319
БЕЙ І. М., ТІТІМЕЦЬ М. М., БУДЗИНСЬКА В. Л. СИНТЕЗ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ Zn/Al ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ АКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ IN SITU	320
БРИКОВА О. М., ТРАВІНСЬКА Т. В., РОБОТА Л. П., САВЕЛЬСВ Ю. В., БІЛЯВСЬКА Л. О. ЕФЕКТИВНІ ВОДНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ ДИСПЕРСІЇ ДЛЯ РОСЛИННИЦТВА	321
БАХУЛА А. Р., ЛАБА Є.- О. В., ЛУЧЕЧКО В. Б., МАКСИМОВИЧ І. Р. ЛИТВИН Р. З., КІНЖИБАЛО В. В., ГОРАК Ю. І., ОБУШАК М. Д ЗАСТОСУВАННЯ АЛЬДЕГІДІВ ФУРАНОВОГО РЯДУ У СИНТЕЗАХ ГАНЧА	323
ВИДЖАК Р. М., ПАНЧИШИН С. Я., БРОВАРЕЦЬ В. С. ВИКОРИСТАННЯ НІКЕЛЕВИХ КОМПЛЕКСІВ 1,3-ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК ДЛЯ СИНТЕЗУ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ З ЯДРОМ 4-АМІНОПІРИДИНУ	325
ВІЛЕНСЬКИЙ В. О. НАГАЛЬНА ПРОБЛЕМА ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ХХІ СТОЛІТТЯ– ЗАДОВОЛЕННЯ ЗАПИТІВ ПОСТІНДУСТРІЛЬНОГО СУСПІЛЬСТВА НА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ТОЛЕРАНТНІ ДО ОТОЧУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА	327
ГАЙДУКЕВИЧ В. А., КИЕВИЦКАЯ Д. В., ПОПОВА Л. А., ЗУБРЕЙЧУК З. П., КНИЖНИКОВ В. А. АЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОЛИЛЛЕЙЦИНА	330
ГАРКАВИЙ Д. Ю., АВРАМЕНКО В. Л., МІШИНА М. М., СИРОВА Г. О., МАХРАЄВА М. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСТУ ГЕРМЕТИЗУЮЧИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІД БІОЛОГІЧНИХ УШКОДЖЕНЬ	332
ГОРБУЛЕНКО Н. В., ШОКОЛ Т. В, ХИЛЯ В. П. АМІНОКИСЛОТНІ ПОХІДНІ 3-ГЕТАРИЛХРОМОНІВ	334
ДИСТАНОВ В. Б., МИРОНЕНКО Л. С., БОНДАРЄВ В. В., ВАСИЛЬЄВА В. О., ДЗЬОБАНЬ Т. В., ГОЛУБЕНКО Є. А. ВОДОРОЗЧИННІ ПОХІДНІ 4-МОРФОЛІНОНАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ. СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ	337
ДУБИНА О. М., КОРОВНИКОВА Н. І. ТЕРМООКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ МАКРОКОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ СОПОЛІМЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ	336
ЗІНЧЕНКО О. В., ГРЕСЬ О. В., ТОЛСТОВ О. Л. СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ НАНОЧАСТИНКИ ЦИНКУ ОКСИДУ	342
ЗІНЧЕНКО О. В., ЄЖОВА В. Д., ТОЛСТОВ О. Л. ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНІ АКРИЛАТНІ КОМПОЗИЦІЇ,ЩО МІСТЯТЬ ВОЛОКНА СРІБЛА	343
КАРАБАНОВА Л. В., БОНДАРУК О. М., БАБКІНА Н. В. ДИНАМІЧНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТ)НОЇ МАТРИЦІ ТА НАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ ДЛЯ БІОМЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ	344
КАРАБАНОВА Л. В., ГОНЧАРОВА Л. А. ПОРИСТІСТЬ ТА ПИТОМА ПОВЕРХНЯ ПОСС-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПУ/ПГПМА НАПІВ-ВПС	347
КАРАНДАШОВ О. Г., АВРАМЕНКО В. Л., ПІДГОРНА Л. П., БАБІЧЕВ О. О. РОЗРОБКА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛЕФІРНИХ ЗВ'ЯЗНИХ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБ З ПІДВИЩЕНОЮ ГЕРМЕТИЧНІСТЮ	350
КАРПЕНКО Ю. В., ОМЕЛЬЯНЧИК Л. О., ПАНАСЕНКО Т. В., ВНУКОВ Д. Д., ПРИМАК В. С., АРШИННИКОВА К. Ю. СИНТЕЗ ОСНОВ ШИФФА НА ОСНОВІ НОВИХ ГІБРИДІВ 1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ З АКРИДИН-9(10 <i>H</i>)-ОНОВИМ ФРАГМЕНТОМ	352
КЛИМКО Ю. Є. РЕАКЦІЯ АЦИЛІМІНІЄВИХ СОЛЕЙ З ЕСТЕРАМИ АМІНОКИСЛОТ	353
КЛИМКО Ю. Є., ЄКІМОВА А. А. СИНТЕЗ АДАМАНТИЛВМІСНИХ 3-ОКСОТЕТРАГІДРОІЗОХІНОЛІНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АМІДОАЛКІЛУЮЧИХ РЕАГЕНТІВ	354
КОЗАКОВА О. Д., ЛИСТВАН В. М, ЛИСТВАН В. В. ВЗАЄМОДІЯ ГІДРАЗІНІВ І ГІДРАЗІДІВ З АЛЬДЕГІДАМИ ТА КЕТОНАМИ	354

Коломось О. С. СИНТЕЗ, МОДИФІКАЦІЯ ТА ПРОТИСУДОМНА АКТИВНІСТЬ ЗАМІЩЕНИХ СПІРО[ІНДОЛІН-[1,2,4]ТРИАЗИНО[С]ХІНАЗОЛІНІВ]	356
Кузнецова К. І., Флейчук Р. І., Гевусь О. І. ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ ГІДРОГЕНПЕРОКСИДОМ В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	357
Кулешова Т. С., Галстян А. Г., Скороход К. С. ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ЗАМІЩЕНИХ ОЗОНОМ В АЦЕТАТНІЙ КИСЛОТІ	360
Мартиненко Ю. В. СПРЯМОВАНИЙ ПОШУК БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН СЕРЕД (3 <i>H</i> -ХІНАЗОЛІН-4-ІЛІДЕН)ГІДРАЗІДІВ <i>N</i> -ЗАХИЩЕНИХ АМІНОКИСЛОТ ТА ПРОДУКТІВ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ	361
Москвіна В. С., Шабликіна О. В., Кукушкіна К. В., Лотоцька М. О., Іщенко В. В., Хиля В. П. ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 2'-КАРБОКСАМІДОДЕЗОКСИБЕНЗОЇНИ В РЕАКЦІЇ З ГІДРАЗІНОМ	362
Писаненко Д. А., Григоренко А. А., Недощак О. Б. СИНТЕЗ ФЕНИЛАРИЛЦИКЛОПЕНТИЛМЕТАНОВ	365
Поліш Н. В., Марінцова Н. Г., Болібрех Л. Д., Журахівська Л. Р., Новіков В. П., Богза С. Л. СИНТЕЗ <i>N</i> - ТА <i>S</i> - ПОХІДНИХ НАФТОХІНОНУ	366
Попик І. І., Будзінська В. Л. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З ФРАГМЕНТАМИ ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ	367
Потієнко М. О., Листван В. М. ОРГАНІЧНІ КАРБОНАТИ	369
Рассоха О. М., Черкашина Г. М., Крейдун П. С. РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ ПРИ ФОРМУВАННІ ТУБ ІЗ ПОЛІЕТИЛЕНУ З КОЛЬОРОВИМ ПОЛІМЕРНИМ ПОКРИТТЯМ	370
Свердліковська О. С., Бурмістр М. В., Черваков О. В. ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ТА ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ	372
Свєчнікова О. М., Винник О. Ф., Сидоренко О. В., Колісник Ю. С. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 9-ХЛОРАКРИДИНУ	375
Сєдих Г. О. ОКИСЛЕННЯ 4-ГІДРОКСИТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ	377
Старостенко О. М., Григор'єва О. П., Набатов Д. О., Файнлейб О. М. ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ДИНАМІЧНІ ВУЛКАНИЗАТИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ЯК МОДИФІКАТОРИ БІТУМУ І АСФАЛЬТОБЕТОНУ	380
Цапко Є. О., Ситнік К. М. СИНТЕТИЧНА МОДИФІКАЦІЯ СУБСТАНЦІЇ ДІАКАМФУ З МЕТОЮ СИНТЕЗУ НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК	383
АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ	384
Авдєєва О. Ю. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗАДАЧІ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ГНОСТИЧНИХ УМІНЬ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ	385
Анічкіна О. В. МОЖЛИВОСТІ ЗАПРОВАДЖЕННЯ SMART-ОСВІТИ В ПРОЦЕС ПРОФЕСІЙНОЇ ПІДГОТОВКИ ВЧИТЕЛІВ ХІМІЇ	386
Атаманчук Т. В., Кусяк Н. В. ОСОБЛИВОСТІ КУРСУ «БУДОВА РЕЧОВИНИ» ПРИ ПІДГОТОВЦІ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ «ХІМІЯ»	389
Бардадим О. В. ФОРМУВАННЯ ПРИЧИННО-НАСЛІДКОВИХ ЗВ'ЯЗКІВ З ХІМІЇ	390
Бей І. М., Толстов О. Л., Буткевич А. М., Хлюпа І. О., Пещеріна Т. В. ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ ОСВІТНІЙ ПРОЕКТ «ЕКОЛОГІЧНА ІНСПЕКЦІЯ»: ДОСЛІДНИЦЬКА ДІЯЛЬНІСТЬ ЯК ШЛЯХ ДО ПОПУЛЯРИЗАЦІЇ ПРИРОДНИЧОГО НАПРЯМУ В ПРОФЕСІЙНІЙ ОРІЄНТАЦІЇ ШКОЛЯРІВ	393
Бойчук І. Д., Ярошенко М. А. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНО-ОРІЄНТОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ СТУДЕНТІВ-ХІМІКІВ У ЗАКЛАДАХ ВИЩОЇ ОСВІТИ	396
Бризицька О. А., Боряк Л. І. АСПЕКТИ ВИКЛАДАННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В СУЧАСНИХ УМОВАХ \	397
Василевська Г. О., Василевський О. В. ЕКОЛОГІЧНІ ЦІННОСТІ У СТРУКТУРІ ШКІЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ	399
Ващук О. О. МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ ЗАСОБАМИ РОЗВ'ЯЗУВАНЬ ЗАДАЧ З ТЕМИ «МЕТАЛІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ» У ЗАГАЛЬНООСВІТНЬОМУ НАВЧАЛЬНОМУ ЗАКЛАДІ	400
Винник О. Ф., Свєчнікова О. М., Сидоренко О. В., Солоп І. С. ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МОДУЛЯ «РЕФРАКТОМЕТР» ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ «ColorKit»	403

ГАГАТІК Н. О. ІНФОРМАЦІЙНА СКЛАДОВА У ВИВЧЕННІ БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	406
ГРАБОВИЙ А. К. ІННОВАЦІЙНІ ПЕДАГОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ В ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНІЙ ПІДГОТОВЦІ МАЙБУТНІХ ВЧИТЕЛІВ ХІМІЇ	407
ГУЗ Т. С., ЮРЧЕНКО О. М. РЕАЛІЗАЦІЯ ДІЯЛЬНІСНОГО КОМПОНЕНТА ПРОГРАМИ НА УРОКАХ ХІМІЇ	410
ЄВДОЧЕНКО О. С. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ДІЯЛЬНІСНОГО ПІДХОДУ ДО ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВМІНЬ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ	412
КОВАЛЬЧУК Л. О., КОНИК М. Б. РОЛЬ ЛЕКЦІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ У ПРОЦЕСІ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ	413
КОЦЮК Л. П. АНІЧКІНА О. В. АДАПТИВНЕ НАВЧАННЯ – УМОВА УСПІШНОЇ ПРОФЕСІЙНОЇ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ	416
ЛІВІНСЬКА М. М., БОЙЧУК І. Д. ПІДГОТОВКА МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ ДО ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ ...	419
МАКСЄВ С. Ю. ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ІНФОРМАЦІЙНО-КОМУНІКАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ 8 КЛАСУ	422
МАРТИНЮК Г. В., МАРТИНЮК І. В., ВОЙТОВИЧ О. П. ВИКОРИСТАННЯ РОЗРАХУНКОВИХ ЗАДАЧ З ХІМІЇ ЯК ЗАСОБУ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРЕДМЕТНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ УЧНІВ У НАВЧАЛЬНО-ВИХОВНОМУ ПРОЦЕСІ ЗАГАЛЬНООСВІТНІХ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ	424
МОРОЗ М. В., ТІТОВ Ю. О. ЕКОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД ДО ФОРМУВАННЯ ЗНАНЬ УЧНІВ ІЗ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	426
НІНОВА Т. С., НІКІТІНА А. В. УМОВИ ФОРМУВАННЯ ПІЗНАВАЛЬНИХ ІНТЕРЕСІВ УЧНІВ ЯК МОТИВУ НАВЧАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ З ХІМІЇ	428
ОСІПЧУК Д. Ю., ТІТОВ Ю. О. СИСТЕМА НАВЧАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ ЗНЗ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВМІНЬ УЧНІВ	430
ПАНАСЮК Л. О. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УМІНЬ ЗАСОБАМИ РОЗВ’ЯЗУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАДАЧ З ХІМІЇ	432
СОТНІКОВА Є. В. ЗМІНИ У ПРОГРАМІ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ» І ЇХ ЗНАЧЕННЯ В ПРАКТИЧНІЙ ПІДГОТОВЦІ МОЛОДШИХ СПЕЦІАЛІСТІВ	432
ТКАЧ В. В., КУШНІР М. В., СТОРОЩУК Н. М. «ЗАГАДКИ ПРО ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ХІМІКІВ І НЕ ТІЛЬКИ». МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА ДО РОКУ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	438
ТРОХИМЧУК А. С., АНІЧКІНА О. В. ВИКОРИСТАННЯ СИСТЕМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗАДАЧ ДЛЯ РОЗВИТКУ КОНСТРУКТОРСЬКИХ УМІНЬ МАЙБУТНІХ ХІМІКІВ	435
ХОМИЧ В. М., КАМІНСЬКИЙ О. М. ДО ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ТЕСТІВ З ІСТОРІЇ ХІМІЇ	438
ШВОРАК А. В., ЮРЧЕНКО О. М. НАВЧАЛЬНІ ПРОЕКТИ З ХІМІЇ ЯК ФОРМА НАВЧАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ	441
ЮРЧЕНКО О. М., КРИСЬКО Н. В., ГУЗ Т. С. ДОМАШНІЙ ЕКСПЕРИМЕНТ З ХІМІЇ ЯК ЗАСІБ МОТИВАЦІЇ ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ	444

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

- Ardanova L.I.....99
 Belyakova L.A.....102, 169
 Bondarenko M.E.....93, 95, 97
 Brovarets V.S.....249
 Frolova M.A93, 95, 97
 Get'man E.I99
 Grebenyuk A.G.....169
 Gubareni N.I.....93, 95, 97
 Guminilovych R.R.....175
 Kachaeva M.V.249
 Khalyavka T.A.....101
 Khyzhun O.....93
 Khyzhun O.Y.....95, 97
 Klimko Y.E.....311
 Kolos N.....315
 Lyashenko D.Yu.....169
 Lystvan V.M.....312
 Lystvan V.V.....312
 Maga I.M.....6
 Majdan M122
 Manuilov E.V101
 Marchenko K.315
 Molchanova S.G6
 Ostapovskaya N.Y93, 95, 97
 Pilyo S.G.....249
 Radio S.V99
 Roik N.V.....102
 Semenova I.G.311
 Shapoval P.Yo175
 Shapovalov S. A.172
 Shcherban N.D.....101
 Shymanovska V.V.101
 Silenko P.M.....93, 95, 97
 Solonin Yu.M93, 95, 97
 Sozanskyi M.A175
 Stadnik V.E.....175
 Yatchyshyn Yo.Yo175
 Zamigaylo L315
 Zhirnov V.V.....249

 Абдурахманова Е.Р....286, 316
 Абрамов М.В.....108
 Авдєєва О. Ю.385
 Авраменко В. Л.....332, 350
 Агафонова О.В.....68, 69, 70
 Альохіна Т.М.7
 Андріюк Т.В.....177
 Андрюшук О.О10
 Андрюшук С.П.....319
 Андрусевич Я.В303
 Анічкіна О.В.....386, 416, 435
 Антонюк О.М.....267
 Антрапцева Н.М.....179, 243
 Арсенюк О.С54
 Аршиннікова К.Ю352
 Атаманчук Т.В.,389

 Бабін В.О.....52
 Бабічев О. О.350
 Бабкіна Н.В344
 Бабчук Л.Р.....12
 Баранова Н.А14
 Бардадим О.В.....390
 Бащак О.С16
 Бей І.М.....320, 393
 Белякова Л. А.....180
 Беседюк В.Ю.82
 Бессарабов В. І.....253
 Белякова Л.О.....147
 Белявська Л.О.....321
 Біляєва О.М.....260
 Благодатний В.М.....263, 300
 Бобкова В.В.....33
 Богза С.Л.....73, 366
 Бойко В. І17
 Бойчишин Л.М.....113
 Бойчук І.Д.396, 419
 Болібрux Л.Д.366
 Бондарєв В.В.....337
 Бондарук О.М.344
 Боряк Л.І.....397
 Бражко К.В.....252
 Бризицька О.А397
 Брикова О. М.321
 Броварець В.С... 257, 286, 289,
 303, 308, 316, 325
 Будзінська В.Л.....320, 367
 Бурмістр М.В372
 Бутенко С. В.....227
 Буткевич А.М.....393

 Вакулюк П.В.260
 Ваньо М. П.....19
 Василевська Г.О.399
 Василевський О.В399
 Василенко В. Ю.....253
 Васильєва В.О.....337
 Васін А.В.....150
 Вахула А.Р323
 Ващук О.О.....400
 Веде М.В143
 Векліч Т.О.....255
 Велігіна Є.С.257, 286, 303,
 316
 Виджак Р.М.....325
 Видюк Н.С.,22
 Видюк Т.О.,22
 Винник О.Ф.....375, 403
 Вишневський О.А.....116
 Вікарчук А.А.....183
 Віленський В.О.....327
 Вірний Д. В150
 Власенко Н.Є207
 Внуков Д.Д.....352
 Войтович О.П.424
 Волкова Л.К185

 Волошенюк М.О.308

 Габчак О.Л.....110
 Гагатік Н.О.406
 Гайдай А.Р.260
 Гайдукевич В.А330
 Галстян А. Г.....360
 Гаркавий Д.Ю.....332
 Гевусь О.І.....357
 Герасимчук С.І184
 Герега Д.А.....240
 Герцик О.М.....23
 Година Д.М.....263
 Голос І.Я.276
 Голуб О.А260
 Голубенко Є.А.....337
 Гольден О.В.....255
 Гомеля М.Д.....67
 Гончар О.М.....105
 Гончарова Л.А347
 Горак Ю.І.....284, 323
 Горбик П.П. 108, 135, 136, 141
 Горбуленко Н.В.....334
 Горелов Б.М.....154
 Горинь А.М.....109
 Горішній В.Я252, 266
 Горяча М.М.189
 Грабовий А. К.....407
 Гресь О. В.....342
 Григор'єва О.П.....380
 Григоренко А.А.....365
 Гриценко І.О.....22
 Губенко А.А.43
 Гуз Т.С410, 444
 Гузенко Н.В110
 Гула Т.Г.....23
 Гулай Л. Д.....212, 237
 Гуренко А. О.,257
 Гуца С.В.34

 да Сілва А.О71
 Даниляк М.-О.М.....113
 Даценко В.В.26
 де Олівейра С.С. 68, 69, 70, 71
 Дейнека К.Ю114
 Дем'яненко Є.М160
 Демчина О.І128
 Демчина Т.Р.....23
 Денисюк Р.О.....177, 245
 Джига Г.М240
 Джима Є.О.....179
 Дзюбань Т.В337
 Дзязько Ю.С.221
 Дзязько М.О.147
 Димитрюк Т.М.,118
 Дитинченко І.М.....71
 Дістанов В.Б337
 Довганич Л.І.....29
 Дубина О.М.336
 Дубина Т.М.....191

Дубровін І.В108, 116
Дубровіна Л.В116
Дуванова Е.С193
Дударко О.А122, 163

Ефимова І. В194

Євдоченко О.С.412
Євчук І.Ю.128
Єжова В.Д343
Єкімова А.А354

Жданов В.С125
Жданюк Н.В.127
Жигайло М.М.128
Жилко В.В31
Журавський С.В166
Журахівська Л.Р366

Заблоцька О.С.33, 34
Заєць С.М155
Заремба В.І190
Зварич В.І292
Зіменковський Б.С.273
Зінченко О.В342, 343
Зубрейчук З.П330
Зубрицька Л.О267, 270
Зубрицька Т.Р270

Іванова І.С221
Іванушко Я. Г68, 69, 70
Іванчук І. М65
Іващенко І. А200, 237
Іщенко В.В362

Калашнікова Л.Є300
Камінський О.М141, 438
Карабанова Л.В344, 347
Карандашов О. Г350
Каранкевич Е.Г197
Карпач О.І.,52
Карпенко К. И36
Карпенко Ю.В352
Карпов В.Ю.,125
Картель М.Т.160, 166
Качаєва М. В.,257, 303
Киевицкая Д.В330
Кирилук С.В.85
Кисіль Д.В150
Кичкирук О.Ю.38
Кібіреєв В.К.286
Кінжибало В.В323
Кіосе Т.О230
Кленіна О.В273, 276
Климашевич Н.В31
Клименко Л. Ю36, 77, 78
Клімко Ю.Є353, 354
Книжников В.А330
Кобилінська Н.Г122
Коваленко І.В207

Ковалішин В.В263
Коваль І.З.37
Ковальчук І.А.16
Ковальчук Л.О.413
Козак В.С200
Козакевич Р.Б.,278
Козакова О.Д354
Колісник Ю.С.375
Коломоєць О.С.356
Кондратенко О.У38
Коник М.Б.201, 413
Копіч В.М303
Кормош Ж.О ... 54, 55, 56, 57,
58, 69, 70
Коровникова Н.І.336
Корольчук С.І ... 54, 55, 56, 57,
58
Корочкова Т.Е130, 132
Корчик Н.М82, 85, 88
Костина Т. А77
Костриця О.М135
Коцюк Л. П.416
Крейдун П.С.370
Крисько Н.В444
Кручко І.М.118
Куваєва З.И197
Кузнецова К.І357
Кукушкіна К.В362
Кулешова Т.С360
Кусяк А.П135
Кусяк Н.В136, 389
Кухарик В.А56
Куций А.В204
Куць В.С160
Кучеренко В.О157
Кушнарьова Т.О.,39
Кушнір М.В 68, 69, 70, 71, 438

Лаба Є.-О.В323
Левковець С.І22
Лисін В.І207
Листван В.В71, 354
Листван В.М354, 369
Литвин Р.З323
Литвин Т. В41
Лівінська М. М419
Лопатик Д.В282
Лотоцька М.О362
Луганська О.В43, 44
Лучечко В.Б323

Макарова К.В118
Макєєв С.Ю422
Максимович І.Р323
Мальшева Т.Л141
Мандзюк Л.З266
Манілевич Ф.Д204
Манчик Е.А282
Марійчак О.Ю46, 209
Марінцова Н.Г366

Мартиненко Ю.В361
Мартинюк Г.В.424
Мартинюк І.В.424
Мартовий І.С221
Марчук О. В212
Матійчук В.С252, 266, 284
Матійчук Ю.Е284
Матковський А.К.145
Махневич Д.С141
Махраєва М332
Машира В.А130
Мелещенко В.О44
Мельник Г.В184
Мельник І.А57
Мельник І.В163
Мельничук О.Г154
Мельничук Х. О212
Мержиєвський Д.О.308
Метелиця Л.О263, 300
Микитенко О. Є65
Мироненко Л.С.337
Мисіна О.І90
Михалічко В.М215
Місчанчук О.В154
Мітюхін О. П.,257
Мішина М.М332
Міщенко Н.В73
Мороз М.В426
Москвіна В.С362
Мошаренкова О. В227
Мурланова Т.В260

Набатов Д.О380
Назар А.П230
Назаров О.М150
Небожук М. Б152
Неділько С.Г218
Недошак О.Б365
Ненастіна Т.О143
Никифорова О.М225
Ничипорук Г.П189
Нікітіна А. В428
Нінова Т. С428
Новіков В.П292, 366
Носко О.А125

Обушак М.Д.266, 323
Огенко В.М116
Огурцов В.В273, 276, 284
Олексеюк І. Д ... 200, 212, 237
Олексій Ю.А.,46
Омельченко Н.М68
Омельянчик Л.О352
Онищук О.О48, 50
Опанащук Н.М136
Опейда Й.О185
Осадчук Т.В286
Осіпчук Д.Ю430

Павлик О.Р273

Павловський Ю.П.	184	Семенцов Ю.І.	160, 166	Федина М.Ф.	215
Павлюк В.В.	236	Сенчило Є.В.	233	Федорчук А.О.	215
Паснтко В.В.	145	Сеньків Н.П.	23	Федяєв Ю.М.	73
Пальчик О.В.	221	Серкіз Р.Я.	189, 201	Фігейра Чікуала Е.	69, 70
Панасенко Т.В.	352	Седих Г.О.	377	Філіпова П.О.	243
Панасюк Д.Ю.	245	Сидоренко О.В.	375, 403	Фіткаленко Г.В.,	46
Панасюк Л.О.	432	Синенко В. О.	289	Флейчук Р.І.	357
Пандяк Н.Л.	23	Сирова Г.О.	332	Фоміна Л.П.	143
Панчишин С.Я.	325	Ситник Н.С.	73	Фролова І.Б.	157
Перлова О.В.	221	Ситнік К.М.	383	Фуртат І.М.	260
Петрановська А.Л.	135	Сігарьова Н.В.	154		
Петришин Н.Ю.	223	Скороход К.С.	360	Хиля В.П.	334, 362,
Пещеріна Т.В.	393	Слаб'як О. І.	65	Хлюпа І.О.	393
Пилипенко М.А.	225	Сливчук С.Р.,	289	Хоботова Е.Б.	74
Пилипенко Т.М.	319	Слободяник М.С.	231	Холодняк О.В.	302
Писаненко Д.А.	365	Смирнова О.В. ...	194, 295, 296, 298	Хома К. М.	88
Підгорна Л. П.	350	Сніткіна А.І.	74	Хомич В.М.	438
Пільо С. Г.	257, 303, 316	Соколовська Л.П.	50	Хрущик Х.І.	113
Піскач Л. В.	152	Сокур Ю.О.	270		
Плаксюк Т. С.	136	Солоп І.С.	403	Цапко Є.О.	383
Познанська М. М.	212	Сорокін Є.Л.	39	Цибань А.П.,	74
Поліш Н.В.	366	Сотнікова Є. В.	432	Циганкова В.А.	303
Поліщук А.О.	136	Спрейс Д.Р.	292		
Пономарьов В.К.	227	Ставицький В.В.	302	Чабан Т.І.	273, 284
Попик І.І.	367	Стадник Ю.В.	109, 201	Чайка М.В.	177, 245
Попова Л.А.	330	Старостенко О.М.	380	Черваков О.В.	372
Поповська О.Ю.	193	Стасевич М.В.	292	Черкашина Г.М.,	370
Потієнко М.О.	369	Стецьків А.О.	236	Чернишова М.І.	157
Примак В.С.	352	Столярчук Н.В.	163	Чернушенко Е.А.	232
Пристапа І.В.	48	Сторощук Н.М.	438	Чернюк О.А.	166
Проскуріна В.О.	143	Струтинська Н.Ю.	231	Чумак В.В.	218
Пьоттген Р.	189	Сущиц А.Г.	197		
				Шабликін О.В.	308
Радіо С.В.	46, 193, 209	Тамаркіна Ю.В.	157	Шабликіна О.В.	308, 362
Ракитська Т.Л.	230, 240	Твердохліб М.М.	67	Шاپовалов С.А.	227
Рассоха О.М.	370	Терець М.І.	160	Шафорост Ю. А.	17
Решетняк О.В.	223	Тимошук О. С.	19, 52	Шворак А. В.	441
Ридчук П.В.	52	Тищенко П. В.	237	Шибирин О.В.	286
Робота Л.П.	321	Тітімець М.М.	320	Шкарлат Г. Л.	77
Рогальський С.П.	263, 300	Тітов Ю.О. ...	177, 218, 426, 430	Шкода Н.Г.	132
Розанцев Г.М.	46, 193, 209	Ткач В.В.	68, 69, 70, 71, 438	Шкрабак О.А.	255
Розенбаум В.М.	130, 132	Толкунов А.С.	295, 296, 298	Шовкова З. В.	36, 77, 78
Роїк Н.В.	147	Толкунов В.С.	295, 296, 298	Шовкова О. В.	78
Ромака Л.П.	109, 201	Толкунов С.В.	295, 296, 298	Шокол Т.В.	334
Романовська К.С.	231	Толстов А.Л.	141	Штомпель О.І.	303
Рудько Г.Ю.	150	Толстов О.Л.	342, 343, 393		
		Томашик В.М.	245	Юрченко О.М. ...	10, 14, 29, 41, 79, 410, 441, 444
Сабанюк А.Ю.	79	Томашик З.Ф.	245		
Савельєв Ю.В.	321	Томіна В.В.	163	Ягодинець П.І.	68, 69, 70, 71
Савчук Т.І.	55, 56, 57, 58	Травінська Т.В.	321	Яременко В. Д.	78
Саєвич О.В.	232	Трохимчук А. С.	435	Ярошенко М.А.	396
Сахненко М.Д.	143	Труба А.С.	240	Яцков М.В.	82, 85, 88, 90
Свердліковська О.С.	372	Труш М.М.	300	Янович І.В.	136
Свечнікова О.М.	375, 403	Тьортих В.А.	122		
Свиридчук К.П.	135, 136	Тьортих В.А.	150, 278		
Свіргун І.В.	58				
Свіщова Я.О.	59, 62				
Севостьянов С.В.	150	Файнлейб О.М.	154, 380		
Селезень А. О.	152	Федина Л.О.	215		

ПІДТРИМКА КОНФЕРЕНЦІЇ



Компанія «УкрХімАналіз» спеціалізується на проведенні хімічного аналізу і незалежних хімічних експертиз

Основні види діяльності компанії «УкрХімАналіз»:

- ✓ Визначення хімічного складу матеріалів
- ✓ Розробка рецептур товарів
- ✓ Дослідження якості промислової сировини
- ✓ Екологічна експертиза житла і офісних приміщень
- ✓ Визначення якості повітря в приміщеннях
- ✓ Аналіз якості питної води
- ✓ Аналіз ґрунту на родючість і забруднювачі
- ✓ Дослідження якості палив, масел та ін. ГСМ
- ✓ Аналіз стічних вод підприємств
- ✓ Визначення важких металів

Серед наших клієнтів відомі українські бренди:

Метінвест, Vents, Sport Life, Iveco, Юрія-Фарм, Макрохім, телеканал СТБ, вікна Паритет, Vaillant, Баухеми, Наша Ряба

Запрошуємо Вас до співпраці!

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

**«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»**

**ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ
(українською, англійською та російською мовами)**

Комп'ютерне верстання

Н.В.Кусяк, В.В.Листван

(17 квітня 2019 року)

Надруковано з готового оригінал-макету

Підписано до друку 11.04.19. Формат 60х90/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. 26.5. Обл. вид. арк. 28.9. Наклад 300. Зам. 12.

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка

м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

Свідоцтво про державну реєстрацію:

серія ЖТ №10 від 07.12.04 р.

електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua